Ausgegeben am 17. März 1954

BAND 134 DEZEMBER 1953/II HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY 5 '54

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

Das Relaxationsverhalten der Materie II.

2. Marburger Diskussionstagung, 2. bis 4. Oktober 1953

Unter Leitung von Prof. F. H. Müller (Marburg / Lahn)

INHALT

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

Gross, B., Prinzipielles zum Problem der Relaxationsspektren [Rheologische Verteilungsfunktionen II] (mit 6 Abb.) 65

Diskussion (mit 1 Abb.) 75

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L., Labor Hochpolymere

Müller, F. H., Allgemeine Probleme der spektralen Analyse [Temperatur- und Frequenzdispersion, Superposition] (mit 13 Abb.) . 77

Diskussion (mit 5 Abb.) 87

Aus dem 2. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Krüger, H., Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen (mit 6 Abb.) 93

Diskussion (mit 1 Abb.) 99

Laboratoire de Chimie-Physique, Paris

Brot, C., M. Magat et Mme L. Reinisch, Sur la dispersion diélectrique dans le domaine décimétrique et centimétrique (avec 11 Figures) 101

Diskussion (mit 4 Abb.) 128

Badische Anilin- und Sodafabrik, Meß- und Prüfabteilung

Würstlin, F., Dielektrische Dispersion an Hochmolekularen (mit 8 Abb.) 135

Diskussion (mit 3 Abb.) 143

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen (Rhein)

Schmieder, K. und K. Wolf (Referent), Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren [Beziehungen zur Struktur] (mit 21 Abb.) 149

Diskussion (mit 2 Abb.) 185

Aus dem Kunststoffinstitut T. N. O. Delft

Stavermann, A. J., Mechanische Spektren, ihre Zerlegung und thermodynamische Deutung (mit 1 Abb.) 189

Diskussion 194

Aus der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm

Kubát, J., Zur statistischen Behandlung von Relaxationsprozessen 197

Diskussion 201

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L., Labor Hochpolymere

Müller, F. H., Platzwechsel und Relaxation 207

Diskussion 213

Autorenverzeichnis 216

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 134 Dezember/II 1953 Heft 2/3

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

Prinzipielles zum Problem der Relaxationsspektren

Rheologische Verteilungsfunktionen II*)

(Von B. Gross Rio de Janeiro)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1953)

Einleitung

In dem früheren Bericht (1) sind die wesentlichen Beziehungen und Ergebnisse der elastischen Nachwirkungstheorie mit besonderem Hinblick auf die Bestimmung der Verteilungsfunktionen (Spektren) zusammengestellt. Ich möchte jetzt hierzu kritisch Stellung nehmen und einige Fragen aufwerfen und, wenigstens teilweise, zu beantworten suchen, die sich beim Studium der heutigen Literatur aufdrängen. Sie sind kurz gefaßt:

Ist die komplizierte Form der Theorie und die dauernde Verwendung von Integralgleichungen und Integraltransformationen wirklich notwendig?

Was ist die physikalische Bedeutung der Relaxationsspektren?

Können die Spektren praktisch aus den vorliegenden Meßergebnissen überhaupt einwandfrei bestimmt werden?

Der Bericht stellt gleichzeitig einen Beitrag zur Diskussion von Problemen dar, die in den vorgehenden Referaten aufgeworfen wurden, nämlich: a) der Aufstellung einer Nachwirkungstheorie nicht nur aperiodischer, sondern auch schwingungsfähiger Gebilde b) der Bedeutung von Modellvorstellungen und der Einführung von Modellen, welche von denen Maxwells und Voigts abweichen, und c) der Bedeutung der Einführung von gegenseitig unabhängigen Elementarsystemen.

Die Nachwirkungstheorie als Theorie der Integral von Differentialgleichungen

Die üblichen Behandlungsmethoden der Physik beschreiben das Verhalten physikalischer Systeme mittels Differentialgleichungen. In diese Gleichungen gehen alle die Größen ein, welche für das Verhalten (den Zustand) des Systems maßgeblich sind. Die Lösungen (Integrale) der Gleichungen geben dann Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen. Lösungen müssen nicht notwendigerweise alle Zustandsgrößen enthalten. Trotzdem ist deren vollständige Kenntnis zur einwandfreien Charakterisierung des Systems notwendig.

In der Nachwirkungstheorie ist diese Methode nicht anwendbar, weil nicht alle zur völligen Charakterisierung des Systems notwendigen Zustandsgrößen bekannt sind. Beobachtbar sind etwa Größe und zeitlicher Verlauf von Spannung und Verformung. Neben diesen äußeren (makroskopischen) Größen spielen aber innere (mikroskopische) Größen, wie lokale Temperaturverteilung, Mikrostruktur, innere Spannungen, eine Rolle, welche mit den üblichen Meßverfahren nicht erfaßbar sind und damit in die Theorie nicht eingehen. Verglichen mit den „üblichen" Theorien ist die Relaxationstheorie unvollständig. Dadurch ist ihre besondere Struktur bedingt. Der Versuch, eine Theorie auf solch unvollständiger Grundlage aufbauen zu wollen, könnte zunächst sogar hoffnungslos anmuten. Trotzdem ist er weitgehend geglückt, aber man wird nicht erwarten können, daß eine solche Theorie die Form der Differentialgleichungstheorien hat.

Das nachwirkende System wird durch eine lineare totale oder partielle Differentialgleichung oder ein System solcher Gleichungen hinreichend beschrieben. Da nicht alle Zustandsgrößen bekannt sind, können die Gleichungen nicht niedergeschrieben werden. Die reine Annahme ihrer Existenz zusammen mit der der Linearität erlaubt aber gewisse schon recht weitgehende Folgerungen über Form und Zusammenhänge der Lösungen zu ziehen. Insbesondere ergibt sich das Prinzip der linearen Superposition, welches gestattet, Lösungen, welche zu verschiedenen Kräften und Anfangsbedingun-

*) Die frühere Arbeit (1) wurde als Diskussionsreferat gegeben und soll nur in der Sonderausgabe nochmals abgedruckt werden. Das hier wiedergegebene Manuskript entspricht dem auf der Tagung gehaltenen Einführungsreferat.

gen gehören, ineinander überzuführen. Wenn nur irgend eine Lösung des Differentialgleichungssystems bekannt ist, lassen sich alle übrigen Lösungen hieraus unzweideutig ableiten. Die Nachwirkungstheorie ist also eine Theorie der Lösungen, der Beziehungen zwischen den Integralen von im einzelnen unbekannten Differentialgleichungen. Darum ist sie eine Integralgleichungstheorie. Was sich freilich letzten Endes in den Integralgleichungen verbirgt, ist unsere Unkenntnis über den vollständigen Zustand des Systems, dessen völlige Aufklärung von anderer Seite erfolgen muß.

Wir bemerken hier, daß üblicherweise noch angenommen wird, daß die Eigenschaften (Materialparameter) des Systems nicht von der Zeit abhängen. Das bedeutet, daß die Differentialgleichung konstante Koeffizienten hat. Hieraus folgt das Superpositionsprinzip in der von Boltzmann gebrauchten Form, nämlich mit einer Nachwirkungsfunktion mit dem Argument $t-\tau$. Ausführlich sind diese Zusammenhänge von Volterra diskutiert worden.

Wie schon erwähnt, gestattet das Superpositionsprinzip Lösungen, welche einem spezifierten Anfangs- oder Kraftzustand entsprechen, aus anderen Lösungen zu berechnen. Es ist zweckentsprechend, von einer Grundlösung auszugehen, welche durch eine besonders einfache Beanspruchung erzeugt wird. Eine solche ist die Einheitskraft, also eine Kraftfunktion, die bis zu einem Zeitpunkt, der willkürlich gleich null gesetzt wird, null ist und dann plötzlich auf den Wert 1 steigt und weiterhin konstant bleibt. Dabei soll noch bemerkt werden, daß als Kraftfunktion hier sowohl Spannung wie Verformung auftreten können, je nachdem die eine oder andere vorgegeben wird.

Das Auftreten von Spektren

Auch über die Form der durch eine Einheitskraft hervorgerufenen Reaktion (Antwortfunktion) lassen sich nun gewisse Aussagen machen. Man kann nämlich zeigen, daß sich die Antwortfunktion $\psi(t)$ darstellen läßt in der Form eines komplexen Linienintegrals (2)

$$\psi(t) = \int_S e^{zt} N(z)\, dz + c \qquad [1]$$

wobei z eine komplexe Veränderliche und S eine Linie in der komplexen Ebene ist, die endlich sein mag oder sich ins unendliche erstrecken kann (möglicherweise auch geschlossen ist). Dies bedeutet bereits eine Einschränkung für die Form der Funktion $\psi(t)$. Sie wird weiter eingeengt durch die Beschränkung auf passive Systeme, also solche, die keine inneren Energiequellen enthalten. Für diese muß nämlich der Integrationsweg S ganz in der linken komplexen Halbebene (mit Einschluß der imaginären Achse) liegen. Die Konstante c ist gegebenenfalls notwendig, wenn $\psi(t)$ im Unendlichen nicht verschwindet. Soviel läßt sich also aus formalmathematischen Beziehungen über die Form der Antwortfunktion für lineare passive Systeme sagen.

Wie im einzelnen Fall die Form des Weges S gewählt wird, kann von rein mathematischen Zweckdienlichkeitsgründen abhängen. Mathematisch läßt sich dieselbe Funktion $\psi(t)$ mit Hilfe ganz verschiedener Wege S darstellen; natürlich gehört aber dann zu jedem S ein besonderer Ausdruck für die Funktion $N(z)$. Wenn z.B für S die negative reale Achse gewählt wird, stellt [1] eine Laplace-Transformation dar; wenn S die imaginäre Achse ist, hat man eine Fouriertransformation, und wenn man etwa eine Parallele zur imaginären Axe nimmt (die nach dem vorher gesagten jedoch links von der Achse liegen muß) hat man ein Bromwich-Wagner-Integral. Mathematisch sind dies äquivalente Möglichkeiten, eine gegebene Funktion mittels verschiedener Integraltransformationen darzustellen. Jede Darstellung bedingt, wie schon erwähnt, eine besondere Funktion N. Im Fall der Fouriertransformation ist N das, was man üblicherweise als Fourierspektrum der Funktion bezeichnet. Wir wollen auch im allgemeinen Fall die Funktion $N(z)$ als Spektrum bezeichnen und sehen also, daß das Auftreten solcher „Spektren" aufs engste mit dem mathematischen Formalismus der Lösung verknüpft ist. Solange man mit diesem Formalismus arbeitet, werden also Spektren auftreten. Ihre Bestimmung wird sich als nützlich oder notwendig erweisen. Und schon aus diesem formalen Grund wird man sich in der Literatur immer wieder mit der Einführung und Bestimmung von Spektren zu beschäftigen haben. Besteht nun aber neben dieser formal mathematischen auch eine physikalische Bedeutung dieser Funktionen?

Ein gedämpfter Oszillator antwortet auf das Anlegen einer Einheitskraft mit einer gedämpften Schwingung $N_i e^{z_i t} + c_i$, wobei c_i eine Konstante, N_i die Amplitude und z_i die komplexe Frequenz ist. Die Annahme der Dämpfung fordert, daß $Re(z_i) < 0$ ist. Ein diskretes Ensemble von Oszillato-

ren ergibt eine Summe gedämpfter Schwingungen $\sum_i N_i e^{z_i t} + c_i$. Ein (linienhaftes) Kontinuum von Oszillatoren gibt schließlich eine Schwingungsfunktion derselben Form, in der jedoch das Summenzeichen zu einem Integral umgeformt ist. Man erhält also gerade einen Ausdruck der Form von Gl. [1]. Damit läßt sich dieser Gl. also ein physikalischer Inhalt geben: Es ist die Antwortfunktion eines Kontinuums gedämpfter, linearer und entkoppelter Oszillatoren auf das Anlegen einer Einheitskraft. Der Integrationsweg S führt über alle Eigenfrequenzen der Oszillatoren, die Funktion $N(z)\,dz$ gibt die Amplitude für den Oszillator mit der Frequenz z.

Auf Gl. [1] läßt sich eine einheitliche Theorie allgemeiner linearer Systeme aufbauen. Dies wurde vom Verf. in einer früheren Veröffentlichung mit spezieller Anwendung auf elektrische Schwingungssysteme gezeigt (2). Die Theorie ist in ihrer Form der in I entwickelten durchaus ähnlich, die Nachwirkungstheorie der Relaxationserscheinungen ist in ihr als Spezialfall enthalten.

Die Frage, ob aus dem Bestehen einer Lösung der Form [1] auf die Existenz eines solchen Oszillatorensystems geschlossen werden kann, läßt sich wieder nicht eindeutig beantworten. Wenn man das System kennt, läßt sich die Form der Antwortfunktion eindeutig anschreiben; daß heißt, die gegebenen und bekannten Eigenfrequenzen bestimmen eindeutig den physikalisch sinnvollen Integrationsweg S. Nun läßt sich aber, wie schon erwähnt, dieselbe Funktion $\psi(t)$ durch verschiedene mathematisch äquivalente Integrale darstellen. Die „physikalische" Lösung kann also noch in weiten Grenzen umgeformt werden. Umgekehrt, wenn eine mathematische Lösung formuliert und ein bestimmter Weg S vorgegeben ist, so läßt sich daraus noch nicht schließen, daß das entsprechende entkoppelte Oszillatorensystem als solches wirklich besteht. Auch ein nicht entkoppeltes System läßt sich durch geeignete Transformationen entkoppeln. Die Sachlage möge durch einen Hinweis auf die Theorie kleiner Schwingungen erläutert werden. Ein Doppelpendel ist ein gekoppeltes System. Die Lösung der Schwingungsgleichung läßt sich aber mit Hilfe einer Koordinatentransformation (Hauptachsentransformation) entkoppeln und auf eine Form bringen, welche freien Oszillatoren entspricht. Wenn man nun ausgeht nicht von der Kenntnis des Systems selbst, sondern von der der Lösung, so kann man hieraus nicht eindeutig auf die Natur des Systems schließen. Um dies tun zu können, sind zusätzliche und anderweitig einzubringende Informationen notwendig. Wieweit verfügt man hierüber?

Relaxationsspektren

Einstweilen sind unsere Überlegungen immer noch zu allgemein. Es wurde angenommen, daß unser System aus gedämpften Oszillatoren bestehe. Damit sind also allgemein alle schwingungsfähigen Systeme eingeschlossen, elektrische Stromkreise, Regelmechanismen, Wellenvorgänge. Bei der üblichen Behandlung relaxierender Systeme beschränkt man sich aber ausdrücklich auf solche, bei denen kein oszillierender Anteil in der Antwortfunktion enthalten ist, also ausschließlich gedämpfte Systeme. Die Eigenfrequenzen z_i sind also reell (ein komplexer Anteil würde bekanntlich einen Schwingungsvorgang bedeuten) und liegen alle auf der negativen Achse (ein positiv reeller Wert würde eine zeitliche Zunahme der Amplitude ergeben wie sie bei einem rein dissipativen System nicht auftreten kann). Damit ergibt sich aber als physikalisch sinnvoller Integrationsweg S die negativ reelle Achse. Und Gl. [1] läßt sich für solche Systeme in der Form schreiben

$$\psi(t) = \beta \int_0^\infty e^{-st} N(s)\, ds + c. \qquad [2]$$

Dies ist eine Laplace-Transformation wie sie in der vorhergehenden Arbeit wiederholt aufgeführt wurde, und $N(s)$ ist die Verteilungsfunktion der Relaxationsfrequenzen (die dem Relaxationsspektrum äquivalent ist). Die Größe β ist ein Normierungsfaktor. Wir werden also auf Grund dieser Überlegungen ganz logisch zum Relaxationsspektrum geführt, und es wird nun klar ersichtlich, wie eng dieses mit der Theorie der Relaxationsvorgänge verknüpft ist. Freilich, auch hier läßt sich noch nicht eindeutig auf die Existenz der Vielzahl unabhängiger Systeme schließen. Es lassen sich Ausgleichsvorgänge konstruieren, welche formal denselben Gesetzen gehorchen, ohne daß sie auf einem Nebeneinander gedämpfter Systeme beruhen. Immer aber lassen sie sich mit Hilfe solcher darstellen.

Die Realisierbarkeitsbedingung

Für die Realisierung linearer elektrischer Oszillatoren stehen uns nur Bauelemente

mit positiven Koeffizienten (also positive Kapazitäten, Selbstinduktionen und Widerstände) zur Verfügung. Dasselbe gilt natürlich auch für mechanische Systeme. Solche Oszillatoren ergeben beim Anlegen einer äußeren Kraft einen Ausschlag, der zunächst in demselben Sinn wie die Kraft verläuft. Dasselbe gilt für die Zusammenschaltung solcher Oszillatoren, wie sie oben angenommen wurde. Hieraus lassen sich nun wichtige Folgerungen für das Vorzeichen der Funktion $N(z)$ ziehen. Wir wollen die Sachlage genauer nur für Relaxationsspektren, entsprechend Gl. [2], besprechen. Ein nicht schwingungsfähiges Elementarsystem — also etwa ein aus Widerstand und Selbstinduktion oder Widerstand und Kapazität gebildetes elektrisches System — ergibt bei Anlegen einer Kraft einen Ausschlag, der sein Vorzeichen nicht ändert. Dasselbe gilt für komplexe Systeme, welche durch Zusammenschalten von Elementarsystemen entstehen. Wenn wir nun also die zusätzliche Forderung erheben, daß die Spektren zu deuten sind auf Grund einer Zusammenschaltung von physikalisch realisierbaren Elementarsystemen mit 2 Parametern, dann darf die Funktion $N(s)$ ihr Vorzeichen im ganzen Intervall $0 < s < \infty$ nicht ändern. Diese Realisierbarkeitsbedingung spielt in der bereits viel weiter ausgebauten Theorie elektrischer Systeme eine große Rolle.

Die Frage erhebt sich nun, ob es nicht komplexe, relaxierende und nicht schwingungsfähige Systeme gibt, bei denen die Realisierbarkeitsbedingung nicht erfüllbar ist, das Spektrum also sein Vorzeichen ändert. Bei einem solchen System wäre die Möglichkeit einer physikalischen Deutung des Spektrums grundsätzlich zu verneinen. Auf Grund von Rechnungen, die Herr Sack auf dem zweiten Internationalen Rheologenkongreß (Oxford, Juli 1953) erwähnte, sollen solche Systeme auftreten können. Mathematisch würde dies bedeuten, daß es Lösungen von partiellen Differentialgleichungssystemen erster Ordnung gibt (höhere Ordnungen sind auszuschließen, da dies Schwingungsgleichungen wären), die sich nicht durch ein Integral der Form [2] mit monoton positiver oder negativer Funktion $N(s)$ darstellen lassen. Eine ausführliche Diskussion dieser Probleme steht einstweilen jedoch noch aus. Wir möchten bemerken, daß Systeme mit Masse, Reibung und Brownscher Bewegung 3 Parameter enthalten und daher nicht herangezogen werden sollten. (Die Brownsche Bewegung gibt die rücktreibende Kraft.)

Spektrum und Differentialgleichung

Es wurde eingangs erwähnt, daß in der Relaxationstheorie nicht von der Differentialgleichung, also dem System, sondern von den Lösungen ausgegangen wird. Das Ziel besteht jedoch weiterhin in der Untersuchung des Systems, mathematisch dem Aufsuchen der Differentialgleichung. Gerade hierfür ist aber die Kenntnis der Verteilungsfunktionen von großem Interesse; denn diese stehen in engem Zusammenhang mit der Differentialgleichung. Sie erlauben tatsächlich, Differentialgleichungen aufzustellen, welche Systeme beschreiben, die dasselbe „makroskopische" Verhalten zeigen wie das gerade betrachtete. Allerdings brauchen sie darum immer noch nicht physikalisch mit diesem identisch zu sein, es sind also „Modelle", und die Zuordnung ist nicht eindeutig.

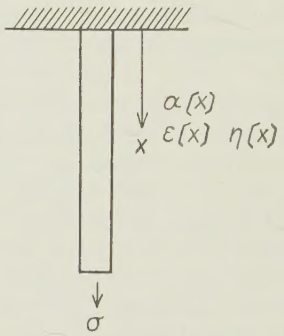


Abb. 1. Kontinuierliches Voigtsches Modell

Wir gehen unter Zugrundelegung der Realisierbarkeitsbedingung von einem kontinuierlichen Voigtschen System aus, das wäre also ein solches, in dem die Viskosität $\eta(x)$ und der Elastizitätsmodul $\varepsilon(x)$ kontinuierlich von einer Raumkoordinate x abhängen. (Den diskontinuierlichen Fall kann man hier wie bei allen anderen Betrachtungen als Spezialfall aus dem Kontinuierlichen erhalten. Er wird daher im allgemeinen nicht gesondert betrachtet.) Physikalisch ließe sich ein solches System etwa durch einen homogenen Körper mit temperaturabhängigem ε und η verwirklichen, der ungleichmäßig erwärmt wird. Weiterhin betrachten wir nur den eindimensionalen Fall, also etwa einen langen Stab oder Faden. Spannung σ und Verformung α sind dann im allgemeinen Funktionen von Zeit und Ort. Es ergeben sich leicht folgende Gleichungen:

$$\sigma = \varepsilon(x)\,\alpha(x,t) + \eta(x)\,\frac{\partial \alpha(x,t)}{\partial t} \qquad [3a]$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = 0 \qquad [3b]$$

Die Gesamtverformung bei Anlegen einer konstanten Spannung errechnet sich dann leicht zu

$$\alpha = \sigma \int_0^1 \frac{dx}{\varepsilon(x)} [1 - e^{-ts(x)}]. \qquad [4]$$

Diese Gleichung stellen wir nun einer Integrallösung von der Form [2] gegenüber, die hier lautet

$$\alpha = \sigma \int_0^\infty N(s)\,(1 - e^{-ts})\,ds. \qquad [5]$$

Gl. [5] hat ersichtlich dieselbe Form wie Gl. [2]. Beide Gleichungen werden identisch, wenn wir setzen

$$x = 0 \quad s = 0 \qquad [6a]$$

$$x = 1 \quad s = \infty \qquad [6b]$$

und hiermit eine Zuordnung zwischen dem Ortsparameter x und dem Frequenzparameter s vornehmen und weiterhin fordern

$$N(s)\,ds = dx/\varepsilon(x), \qquad [7]$$

wobei noch

$$s = \varepsilon(x)/\eta(x) \qquad [8]$$

gilt.

Wenn also das System gegeben ist, so folgt die Zuordnung eindeutig. In unserem Fall haben wir jedoch angenommen, daß die Lösung in der Form [5] gegeben und $N(s)$ bekannt ist. Hieraus läßt sich ersichtlich das System nur bis auf eine willkürliche Funktion bestimmen.

Wir nehmen also etwa eine willkürliche Länge 1 und eine sich monoton ändernde, aber sonst gleichfalls willkürliche Funktion $s(x)$. Damit sind in den beiden Gleichungen [7] und [8] die zwei Größen $N(s)$ und $s(x)$ gegeben, und $\varepsilon(x)$ und $\eta(x)$ folgen hieraus; wenn letztere berechnet sind, läßt sich die Differentialgleichung [3] explizit anschreiben. Sie stellt dann das Verhalten eines relaxierenden Körpers dar, der sich hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen äußerer Spannung und Verformung genau so verhält wie der den Messungen zu Grunde gelegte. Diese Äquivalenz bedeutet, daß wir ein Modell erhalten haben. Ersichtlich bestehen schon in diesem Sinn, das heißt unter Zugrundelegung von Gl. [3], unendlich viele (bei diskreten System endlich viele) Modelle. Durch die Funktion $s(x)$ wird eine bestimmte Relaxationsfrequenz einer bestimmten Ortskoordinate zugeordnet, die Ortskoordinate selbst erscheint im Endausdruck (zwischen Spannung und Verformung) nicht mehr. Die Willkür in der Wahl der Funktion $s(x)$ bedeutet, daß es für das Endresultat unwesentlich ist, wie die Zuordnung vorgenommen wird. Von den diskontinuierlichen Modellen ist uns diese Willkür bereits geläufig. Es ist bei einem Voigtschen Modell ohne Belang, in welcher Reihenfolge die Parallelsysteme (die jeweils aus einer Feder und einem „dashpot"*) bestehen) aneinandergereiht werden. Mit der Aufstellung der Differentialgleichung sieht man, wie das Bestehen der „verborgenen" inneren Variablen x das Auftreten von „Nachwirkungserscheinungen" bedingt. Bei der Messung von Spannung und Verformung allein kann die innere, räumliche Verteilung dieser Größen nicht erfaßt werden. Nicht alle Zustandsvariablen sind der Messung zugänglich. Ihre Existenz macht sich jedoch im Zusammenhang zwischen äußerer Spannung und Verformung doch geltend und erzwingt dadurch spezifische Behandlungsmethoden.

Differentialgleichungen und Modelle

Die Willkür, die in der Bestimmung der Differentialgleichung aus dem Spektrum zu Tage tritt, beschränkt sich aber nicht nur auf das Auftreten einer unbestimmten Funktion. Auch die Form der Differentialgleichung selbst kann weitgehend geändert werden. Wir wollen dies hier auf möglichst einfache Weise zunächst mit Hilfe diskontinuierlicher Systeme und Modelle aufzeigen. Solche Zusammenhänge sind im Fall elektrischer Systeme schon sehr weitgehend untersucht worden und das Zurückgreifen auf elektrische Analogien wird daher vielfach sehr nützlich sein.

Im Fall eines diskreten Spektrums entspricht der partiellen Differentialgleichung [3] ein System totaler Differentialgleichungen. Das zugehörige Voigtsche Modell ist in Abb. 2 gezeigt. Nun kann man aber selbstverständlich die Anordnung der Federn und "dashpots" noch weitgehend ändern. Man erhält dann äquivalente Systeme, bei denen die Einzelparameter, also die Werte der Elastizitätskoeffizienten der Federn und der Viskositätskoeffizienten der "dashpots" andere sind. Das „makroskopische" Verhalten, d. h. der Zusammenhang zwischen Gesamtspannung und Gesamtverformung, bleibt dabei jedoch gewahrt. Aus der Vielheit der möglichen äquivalenten Systeme heben sich gewisse einfache Grundformen

*) Dämpfungskolben

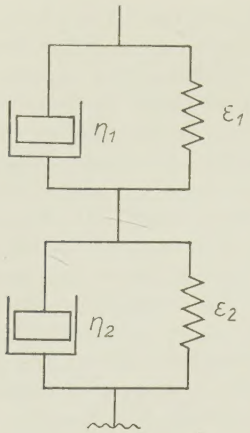


Abb. 2. Diskontinuierliches Voigtsches Modell

heraus. In der elastischen Nachwirkungstheorie hat man, neben dem Voigtschen, bisher im wesentlichen nur das Maxwellsche Modell behandelt, welches bekanntlich aus einer Nebeneinanderreihung von Seriensystemen Feder-"dashpot" beruht. In der Theorie elektrischer Netzwerke sind solche Umformungen von Modellen oder Schaltungen bekannt. Hierbei haben sich vier Grundformen äquivalenter Systeme ergeben. Hiervon entsprechen zwei dem Maxwellschen und dem Voigtschen Modell in der Mechanik, die zwei restlichen sind sogenannte Kettenleiter. Wegen der zwischen elektrischen und mechanischen Vorgängen bestehenden Analogien, über die der Beitrag eines meiner Mitarbeiter noch ausführlicher berichten wird*), lassen sich die elektrischen Systeme sofort in die Mechanik übertragen. Die elektrischen Kettenleiter sind in Abb. 3a

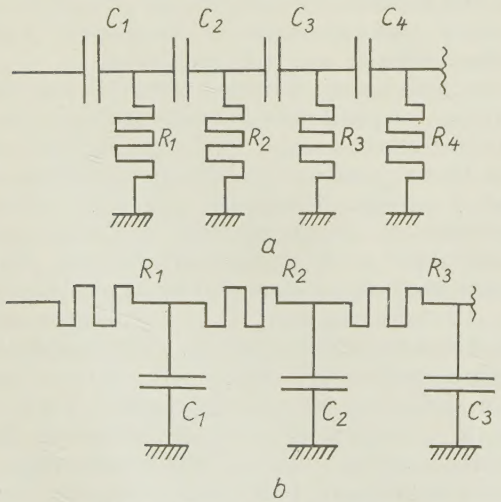


Abb. 3. Elektrische Kettenleiter

*) G. Kegel, Kolloid-Z. erscheint im Band **135**, Heft 3 (März 1954).

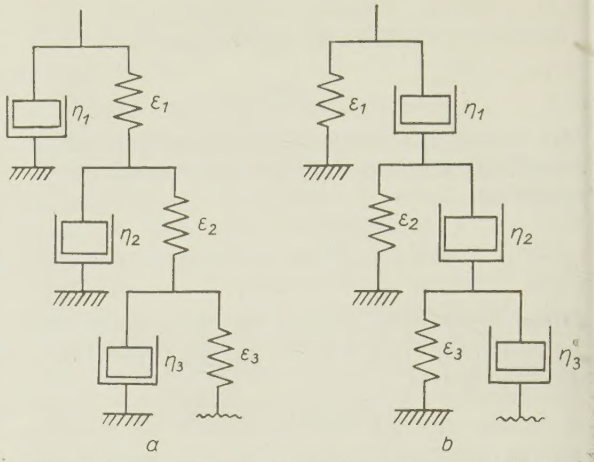


Abb. 4. Mechanische Modelle, die Kettenleitern analog sind

und 3b gegeben, die entsprechenden mechanischen Systeme in Abb. 4a und 4b. Man sieht die Zuordnung zwischen elektrischen und mechanischen Systemen sofort, wenn man bedenkt, daß ein Kondensator einer Feder und ein Widerstand einem "dashpot" entspricht. Auch die Beziehungen zwischen Systemen der Form von Abb. 4 und denen von Abb. 2 sind bekannt. Es bestehen Regeln, wie man etwa ein System der ersteren in eines der letzteren umwandelt. Aus der Verteilungsfunktion erhält man zunächst direkt ein Voigtsches oder Maxwellsches Modell, das mit Hilfe dieser Regeln dann in einen Kettenleiter übergeführt werden kann. Die Kenntnis der Verteilungsfunktion vermittelt also auch die der Struktur des Kettenleiters.

Wir wollen hier mit Hilfe dieser Beziehungen Umformungen der grundlegenden Differentialgleichung vornehmen. Da wir von kontinuierlichen Systemen ausgingen, müssen wir nun die diskontinuierlichen Modelle in Kontinua zurückübersetzen. Wir gehen dazu am besten von Abb. 3b aus, unter Zuhilfenahme der elektrischen Analogien. Beim Übergang zum Kontinuum erhalten wir aus dem System von Abb. 3b einen linearen (halbseitig endlichen oder unendlichen) Leiter, bei dem Widerstand und Kapazität kontinuierlich verteilt sind. (Das Auftreten von Selbstinduktion ist hier ausgeschlossen durch die früher erwähnte Forderung des Ausschlusses schwingungsfähiger Elemente.) In der elektrischen Li-

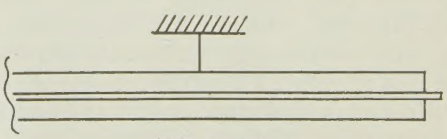


Abb. 5. Kabel

teratur ist ein solcher Leiter als „Kabel" bekannt, er ist in Abb. 5 dargestellt. Seine Differentialgleichung ist bekannt und lautet:

$$i = g \frac{\partial u}{\partial x} \qquad [9a]$$

$$\frac{\partial i}{\partial x} = c \frac{\partial u}{\partial t}. \qquad [9b]$$

Hierbei sind $i\ (x, t)$ der Strom im Punkt x und $u\ (x, t)$ das Potential an derselben Stelle. $g\ (x)$ und $c\ (x)$ sind die kontinuierlich veränderlichen Leitfähigkeits- und Kapazitätskoeffizienten. Durch Elimination von i oder u erhält man dann eine separierte Differentialgleichung 2ter Ordnung, etwa

$$\frac{1}{g} \frac{\partial i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{c} \frac{\partial i}{\partial x}\right). \qquad [10]$$

In dem Spezialfall, in dem g und c konstant sind, hat man das homogene Kabel. Mit $c/g = k^2$ wird

$$\frac{\partial^2 i}{\partial x^2} = k^2 \frac{\partial i}{\partial t}. \qquad [11]$$

Eine Lösung für das halbseitig unendliche Kabel, welche den Eingangsstrom $J\ (t)$ bei Anlegen einer konstanten Eingangsspannung U gibt, ist

$$J\ (t) = \text{const.}\ U/t^{1/2}. \qquad [12]$$

Nun lassen sich auch leicht die entsprechenden mechanischen Gleichungen anschreiben. Dem Strom i entspricht die Verformungsgeschwindigkeit $\dot{\alpha}$, der elektrischen Spannung u die mechanische Spannung σ, dem Widerstandskoeffizienten $1/g$ der Viskositätskoeffizient η und dem Kapazitätskoeffizienten c der Elastizitätskoeffizient ε. Damit ergibt sich also statt des Systems [9]

$$\dot{\alpha} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \qquad [13a]$$

$$\frac{\partial \dot{\alpha}}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial \sigma}{\partial t}. \qquad [13b]$$

Und hiermit haben wir ein den Gl. [3] äquivalentes Differentialgleichungssystem erhalten, das aus diesen durch entsprechende Umformung erhalten werden kann. Im homogenen Fall wird wieder

$$\frac{\partial^2 \dot{\alpha}}{\partial x^2} = k^2 \frac{\partial \dot{\alpha}}{\partial t}. \qquad [14]$$

(Es soll bemerkt werden, daß die Koeffizienten ε und η in Gl. [3] und [13] offensichtlich nicht dieselben Dimensionen haben.)

Diese Betrachtungen zeigen also, daß es durch geeignete Umformungen möglich ist, Grundformen äquivalenter Differentialgleichungen zu erhalten. Dabei ist offensichtlich die Äquivalenz so zu verstehen, daß unter denselben Rand- und Anfangsbedingungen alle Gleichungen zu denselben Zusammenhängen zwischen „äußerer" Spannung und „äußerer" Verformung führen. Physikalisch beschreiben sie jedoch ganz verschiedene Systeme. Der Zugang zu diesen Systemen wurde durch die Verteilungsfunktion erschlossen. Im ersten der betrachteten Fälle, entsprechend Gl. [3], hatte diese Funktion auch einen klaren physikalischen Sinn; denn das Modell war im wesentlichen aufgebaut aus einer Vielzahl unabhängiger, einfach relaxierender Systeme. Schon im Fall von Gl. [13] geht diese physikalische Bedeutung im wesentlichen verloren, die Verteilungsfunktion behält nur noch ihre Bedeutung als wichtige mathematische Hilfsgröße.

Die Behandlungsmethode mit Hilfe der elektrischen Analogien wurde hier zunächst aus rein formalen Zweckmäßigkeitsgründen gewählt. Sie kann aber darüber hinaus weitere praktische Bedeutung haben. Hierzu betrachten wir nochmals den durch Gl. [11] bzw. [14] dargestellten homogenen Fall. Umschreibung von Gl. [12] ergibt dann für ein homogenes mechanisches System die Lösung

$$\alpha = \text{const.}\ \sigma \times t^{1/2}. \qquad [15]$$

Die Verformung eines solchen Systems folgt also bei Anlegen einer konstanten Spannung dem vieldiskutierten Potenzgesetz, hier mit einem speziellen Wert des Exponenten (andere Werte ließen sich wohl durch geeignete Wahl eines nicht-homogenen Systems erzwingen). Es soll hier dahingestellt bleiben, wieweit ein solches System als mechanisches Modell verwirklicht werden kann; bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß Gl. [14] ja die Form der Diffusionsgleichung hat. Das elektrische System läßt sich aber weitgehend realisieren. Man kann an ihm den Zusammenhang zwischen Strom und Spannung für verschiedene Strom- und Spannungsformen untersuchen, insbesondere etwa auch den zeitlichen Verlauf der Spannung feststellen, der durch Anlegen eines bestimmten Stromes oder einer bestimmten Ladung, mechanisch einer vorgegebenen Verformung bedingt wird. Das Kabel stellt damit also eine Rechenmaschine dar, mit der sich die mathematisch oft schwer übersehbaren Beziehungen zwischen Spannung und Verformung zumindest in einem Spezialfall experimentell nachbilden lassen.

Die praktische Bestimmbarkeit der Spektren

Die bisherigen Überlegungen waren weitgehend formal mathematisch. Auf Grund der Existenz von mathematisch umkehrbaren Beziehungen zwischen den Spektren und den der Messung zugänglichen Funktionen wurde die Bestimmbarkeit der ersteren unterstellt. In Wahrheit besteht aber hier noch ein recht schwieriges und bisher nicht wirklich befriedigend gelöstes Problem, das nun erwähnt werden muß, wenn es auch an dieser Stelle im wesentlichen nur qualitativ diskutiert werden kann. Für eine viel tiefergehende Analyse verweisen wir auf eine vor kurzem erschienene Arbeit von Hosemann und Bagchi (3).

Wir gehen hierzu von Gl. [2] aus. Die meßbare Größe ist $\psi(t)$. Dann ist also $N(s)$ als die Umkehrfunktion einer Laplace-Transformation definiert. Wie schon erwähnt, kennt man verschiedene strenge Methoden, diese Integraltransformation zu invertieren. Man verfügt über das Umkehrintegral von Bromwich-Wagner im Komplexen und über die Umkehrformel von Widder im Reellen. Die Transformation [2] hat die Eigenschaft, daß ein bestimmter Wert $\psi(t)$ an der Stelle t von allen Werten der Funktion $N(s)$ im ganzen Integrationsbereich von 0 bis ∞ abhängt. Allerdings beschränkt der „Wägungsfaktor" $\exp(ts)$ den Beitrag sehr fern liegender Gebiete. Dieser Sachverhalt spiegelt sich dann in der Form der Umkehrformeln wieder: Die Funktion $N(s)$ hängt ihrerseits von allen Werten $\psi(t)$ im ganzen Bereich $0 \leq t \leq \infty$ ab. Bei der Bromwich-Wagnerschen Formel kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß sie durch ein unendliches Integral im Komplexen gegeben ist, bei der Widderschen Formel dadurch, daß die Funktion, auf die sie sich anwenden läßt, an der betrachteten Stelle unendlich oft differenzierbar sein soll. In beiden Fällen heißt dies also, daß die strengen mathematischen Methoden nur auf analytische Funktionen anwendbar sind.

Die gegebene Funktion $\psi(t)$ ist aber zunächst keineswegs als analytische Funktion gegeben, sondern in numerischer oder graphischer Form als Resultat einer Messung. Anwendung der strengen Umkehrmethoden setzt also voraus, daß die experimentell gegebenen Werte durch eine geeignete analytische Funktion dargestellt werden. Ein solches Verfahren, nämlich die Darstellung von Meßergebnissen durch passende analytische Ausdrücke, ist eine legitime und gebräuchliche Methode der mathematischen Physik. Die so erhaltenen Ausdrücke stellen empirische Gesetzmäßigkeiten dar und können durchaus weiteren mathematischen Umformungen zugrunde gelegt werden. Man muß sich aber doch in jedem Fall über Gültigkeitsbereich und Tragweite der so gewonnenen Resultate klar werden.

Im vorliegenden Fall sind die experimentellen Befunde nicht nur mit einer vielfach recht beträchtlichen Unsicherheit behaftet, sie erstrecken sich auch nur auf ein beschränktes Intervall. Sie enthalten also nur eine begrenzte Menge Information, nicht alle Information, die wirklich benötigt wird. Wie wird diese Information am besten verwertet? Wenn die Meßwerte durch analytische Funktionen dargestellt werden, so geben diese Funktionen zwangsläufig eine Extrapolation in das von der Messung nicht erfaßte Gebiet. Nach der Umkehrung wird damit die schließlich ermittelte Funktion $N(s)$ und der Normierungsfaktor β (der sehr wesentlich ist für den Vergleich verschiedener Verteilungsfunktionen untereinander) von der Art der Extrapolation abhängig. Keine rein mathematische Methode kann den Fehlbetrag an Information ersetzen. Es wird klar, daß die auftretenden Schwierigkeiten durch die Beschränkungen der experimentellen Methoden und durch die Natur der Grundgleichungen selbst bedingt sind. Sie können keineswegs auf das Konto der Lösungsmethoden geschrieben werden.

Bei Anwendung der Extrapolationsmethode ist man aber berechtigt, auch ganz andersartige als rein mathematische Informationen zu verwerten. Man darf sich wohl vorher gewisse Vorstellungen über die physikalische Natur der untersuchten Eigenschaft bilden, die auf Grund anderweitiger Kenntnisse und Erfahrungen gebildet werden. Wir wollen dies an einem Beispiel exemplifizieren und nehmen hierzu die Kurve des dynamischen Modulus, aus der sich nach (1) die Verteilungsfunktion ja auch bestimmen läßt. Wir nehmen einmal an, die experimentelle Funktion E sei über ein Intervall gegeben, das etwa Zeiten von 10^{-5} bis 10^{2} Sekunden entspreche. (Abb. 6). Die so gegebene Funktion wird nun durch einen analytischen Ausdruck dargestellt. Innerhalb des endlichen Intervalls und bei der beschränkten Präzision der Messung ist die Darstellung nicht eindeutig; verschiedene Funktionen werden die Meßpunkte innerhalb des Intervalls gleich gut dar-

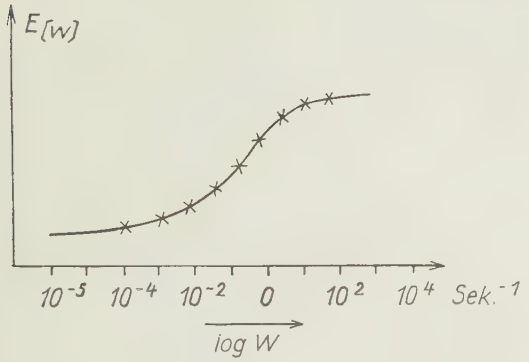


Abb. 6. Extrapolation

stellen, sie werden aber außerhalb divergieren. Welche Funktion soll man wählen? Die Meßpunkte bei sehr kurzen und sehr langen Zeiten scheinen konstant zu werden. Natürlich kann uns kein mathematisches Vorgehen versichern, daß oberhalb oder unterhalb des Meßbereiches nicht weitere Absorptionsregionen auftreten. Wenn wir die Meßpunkte durch die ausgezogene Kurve bzw. Funktion darstellen, schließen wir diese Möglichkeit endgültig aus. Wir mögen uns aber hierzu berechtigt fühlen, weil a) die Form der Meßwerte es nahe legt, daß wir es hier mit einem einzigen physikalischen Mechanismus zu tun haben; b) kein bekannter Mechanismus oberhalb etwa 10^6 Hz auftritt, abgesehen von einer möglichen Resonanzabsorption, die aber erst bei noch weit höheren Frequenzen zu erwarten ist und daher gegebenenfalls auf die vorliegende Analyse ohne wesentliche Bedeutung ist, und c) auf der Niederfrequenzseite bereits das Gebiet Newtonscher Viskosität erreicht wird. Eine solche Überlegung enthält nur die üblichen Prinzipien, nach denen bei der Auffindung physikalischer Gesetzmäßigkeiten verfahren wird: Darstellung experimenteller Daten durch mathematische Ausdrücke; Vernachlässigung von Effekten, die als für den vorliegenden Fall bedeutungslos angesehen werden; Einordnung der Vorgänge in das System der vorliegenden Erkenntnis.

Wir möchten schließlich bemerken, daß Methoden, bei denen die Meßwerte mit Hilfe einer Serie analytischer Funktionen, etwa Laguerrescher Polynome, dargestellt werden, in der praktischen Ausführung vielleicht flexibler, im übrigen aber den analytischen Methoden äquivalent sind; denn eine endliche Reihe analytischer Funktionen ist ihrerseits analytisch.

Das hier betrachtete Problem tritt keineswegs nur in der Relaxationstheorie auf. Aber während etwa in der „elektrischen" Literatur die analytischen Methoden das Feld beherrschen, wird in der Relaxationstheorie neuerdings vielfach die Ansicht vertreten, daß die vorliegende beschränkte Information durch andere Methoden besser verwertet wird. Hierzu werden Näherungsmethoden entwickelt, die darauf hinauslaufen, eine eindeutige Beziehung zwischen einem Punkt der Relaxationskurve und einem Punkt des Spektrums aufzustellen. Hierdurch soll die Zuhilfenahme von Extrapolationen vermieden werden. Erreicht wird dieses Ergebnis im allgemeinen in zwei Schritten: Die unendlichen Grenzen des Integrals Gl. [2] werden durch endliche Grenzen ersetzt und die Exponentialfunktion selbst durch eine geeignete andere Funktion (etwa eine Kastenfunktion in erster Näherung). Das sich so ergebende Integral kann dann durch Differentiation invertiert werden. Ein solches Vorgehen stellt offensichtlich einen weitgehenden Eingriff in den Mechanismus der Grundgleichung dar. Es kann daher im allgemeinen nicht übersehen werden, wie weit die Lösung dann eine Annäherung an das „wahre" Resultat darstellt. Es gibt auch Methoden sukzessiver Approximation, aber diese führen dann zur Bildung nicht nur des ersten, sondern auch der höheren Differentialquotienten. Die praktischen Grenzen eines solchen Verfahrens sind bald erreicht. Die Ersetzung der oberen, unendlichen Grenze des Integrals durch einen endlichen Wert kommt ferner einer Extrapolation gleich. Hierdurch wird angenommen, daß die Kurve oberhalb eines bestimmten Wertes völlig auf null abfällt, und der Einfluß der Werte bei hohen Frequenzen wird künstlich abgeschnitten. Und schließlich können solche Methoden keine normierbaren Funktionen geben, so daß der Vergleich verschiedener Verteilungsfunktionen schwer durchführbar ist. Aus diesen Gründen haben wir den analytischen Methoden den Vorzug gegeben.

Das Problem der Analyse einer gegebenen Funktion mit Hilfe von Exponentialfunktionen (mit negativen reellen Exponenten) ist schon vielfach in der Physik aufgetreten. Hier möge ein Beispiel aus der Geschichte der Ultrastrahlung erwähnt werden. Die Absorptionskurve der Strahlung unter Wasser war bekannt, es ergab sich das Problem ihrer Analyse. Eine monochromatische Gammastrahlung wird exponentiell absorbiert. Da die Ultrastrah-

lung als extrem harte Gammastrahlung angesehen wurde, lag es nahe, die Abweichungen der gemessenen Kurve von der Exponentialform als durch die Überlagerung verschiedener monochromatischer Komponenten verursacht zu denken und eine Analyse mit Exponentialfunktionen vorzunehmen. Es ergab sich, daß die Meßresultate mit Hilfe eines diskreten Linienspektrums befriedigend wiedergegeben werden konnten. Aber verschiedene Beobachter fanden ganz verschiedene Werte für die Absorptionskoeffizienten. Schließlich untersuchte Eckhart das Problem von der analytischen Seite. Er legte als erster ein kontinuierliches Spektrum zugrunde und wendete eine „strenge" Lösungsmethode mit Hilfe Laguerrescher Polynome an. Er erhielt eine einigermaßen bessere Darstellung der experimentellen Resultate, aber ein ganz anderes Spektrum als die früheren Autoren. Aber während die Diskussion noch in vollem Gange war, mußte das physikalische Bild einer grundlegenden Revision unterzogen werden. Es wurde erkannt, daß die Strahlung korpuskularer Natur ist. Eine Korpuskularstrahlung erfährt aber keine exponentielle Absorption. Hiermit wurden die Analysen mit Hilfe von Exponentialfunktionen bedeutungslos. Was heute von allem geblieben ist, ist die Eckartsche Methode der Analyse.

Unseres Erachtens nach bestehen im Fall der Relaxationstheorie physikalische und mathematische Grundlagen, welche die exponentielle Analyse hier auch weiterhin als gerechtfertigt erscheinen lassen. Trotzdem möchten wir zugestehen, daß manche heutigen Relaxationstheorien vielleicht denselben Weg gehen werden, wie die früheren Theorien der Ultrastrahlung. Was auch hier bestehen bleiben wird, ist aber, daß nur mathematisch gesunde Behandlungsmethoden physikalisch sinnvolle Resultate liefern können.

Nichtlineare Theorie

Schließlich müssen wir noch die Möglichkeit der Aufstellung einer nichtlinearen Theorie kurz besprechen. Im allgemeinen wird dies nicht durchführbar sein; denn für nichtlineare Differentialgleichungen existiert kein Ausdruck, der wie das Superpositionsprinzip es gestattet, verschiedene Lösungen miteinander zu verknüpfen. Nun stellen aber offenbar die mechanischen Nachwirkungsvorgänge selbst im nichtlinearen Gebiet, also eventuell unter großen Verformungen und Spannungen, noch einen Sonderfall dar. Rein empirisch hat man festgestellt, daß ein großes experimentelles Material sich der sogenannten Nutting schen Beziehung einordnen läßt. Diese besagt (in ihrer allgemeinsten Form), daß Verformungskurven, welche unter verschiedenen konstanten Spannungen erhalten wurden, durch Multiplikation mit einem zeitunabhängigen, also nur von der Spannung abhängigen Faktor ineinander übergeführt werden können. Man kann also schreiben

$$\alpha = \psi(t)\, f(\sigma) \qquad [16]$$

und damit die Spannungs- und Zeitabhängigkeit separieren. $\psi(t)$ ist die Kriechfunktion. Wie ist nun ein solcher Ausdruck zu verallgemeinern, wenn während des Versuches die Spannung zeitlich variiert wird, also für $\sigma = \sigma(t)$? Die endgültige Antwort hierauf kann nur das Experiment geben; Versuchsmaterial für das nichtlineare Gebiet liegt in dieser Hinsicht aber m. W. nicht vor. Eine mathematische Verallgemeinerung ist

$$\alpha = \int_0^t \frac{d f[\sigma(\tau)]}{d\tau} \psi(t-\tau)\, d\tau. \qquad [17]$$

Dieser Ausdruck wäre eventuell noch durch einen Term zu ergänzen, welcher das instantane elastische Verhalten gibt.

Betrachten wir Gl. [17] in der obigen Form, also ohne den Zusatzterm. Die Gl. läßt sich nach $f(\sigma)$ auflösen und ergibt

$$f(\sigma) = \int_0^t \frac{d\alpha(\tau)}{d\tau} \bar{\psi}^*(t-\tau)\, d\tau, \qquad [18]$$

Gl. [17] und [18] entsprechen dem Überlagerungsprinzip in seinen beiden Formen, für Kriechvorgänge und für Relaxationsvorgänge. Die Gleichungen zeigen aber, daß auf jeden Fall die Symmetrie, mit der σ und α in der linearen Theorie eingehen, hier verloren geht.

Die hier als $\bar{\psi}^*$ bezeichnete Funktion ist nicht die Relaxationsfunktion. Bei Anlegen einer konstanten Verformung α ergibt Gl. [18] leicht

$$\sigma = f^{-1}[\alpha\, \bar{\psi}^*(t)]. \qquad [19]$$

Die Spannungsrelaxation unter konstanter Verformung ist also nicht einmal mehr in einen zeit- und einen verformungsabhängigen Faktor separierbar.

Berücksichtigt man schließlich noch das Zusatzglied, so läßt sich die Gleichung überhaupt nicht mehr einfach invertieren,

es sei denn, daß die Spannungsabhängigkeit des instantanen gleich der des zeitabhängigen Gliedes ist, eine Annahme, die kaum berechtigt erscheint.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Relaxationstheorie kritisch betrachtet. Es wird zunächst gezeigt, daß die scheinbar komplexe Struktur der Theorie und das Zurückgehen auf Integralgleichungen durch eine von der klassischen Differentialgleichungsphysik abweichende Problemstellung bedingt ist. Die Unmöglichkeit, alle Zustandsgrößen experimentell zu erfassen, verhindert das Aufstellen der Differentialgleichung des Systems und zwingt, von der Seite der Lösungen auszugehen, mit dem Ziel aus der Form der Lösungen und deren gegenseitigen Beziehungen Aufschlüsse über die Natur des physikalischen Systems zu erhalten. Hiermit wird die Theorie zu einer Theorie der Lösungen und Integrale. Innerhalb dieser Theorie spielem die Verteilungsfunktionen oder Spektren eine wesentliche mathematische Rolle. Sie erlauben das Auffinden wichtiger Gesetzmäßigkeiten und vermitteln den Zugang zur Aufstellung von Differentialgleichungen, welche Systeme beschreiben, die dasselbe „äußere" Verhalten zeigen als das der Analyse zu Grunde gelegte, also Modelle darstellen. Neben dieser mathematischen muß ihnen in vielen Fällen auch eine wesentliche physikalische Bedeutung zugeschrieben werden. Die praktische Bestimmung der Spektren stößt wegen der Form der Definitionsgleichungen und der Unmöglichkeit, hinreichend präzise Messungen über hinreichend weite Intervalle auszuführen, auf Schwierigkeiten. Trotzdem lassen sich durch konsequente Anwendung der analytischen Methode physikalisch bedeutungsvolle Resultate erzielen. Schließlich werden Ansätze einer nicht-linearen Theorie besprochen.

Literatur

1) Groß, B., Rheologische Verteilungsfunktionen, Kolloid-Z. **131**, 161 (1953). s. a. Theories of Viscoelasticy (Paris 1953)

2) Groß, B., On linear electrical networks. An Acad. Brasil. Ci. **24**, 443 (1952).

3) Hosemann, R. und S. N. Bagchi. Z. Phys. **135**, 50 1953.

Diskussion

Diskussionsleiter: J. Meixner, Aachen

Mit 1 Abbildung

F. H. Müller (Marburg/L.). Man kann doch bekanntlich negative Kapazitäten durch Sterndreiecksumformungen herstellen. Ich frage mich, inwieweit damit schwingungsfähige Systeme ohne Hinzunahme von Induktivitäten herstellbar sind? Noch anders: beim Übergang zu mechanischem Analogon müßte man auch aus Kolben und Federn allein bei geeignet geschickter Kombination, ohne Hinzunahme träger Massen, ein schwingungsfähiges Gebilde aufbauen können?

B. Gross (Rio de Janeiro) Ich glaube nicht, daß dies auf den von Herrn Sack behandelten Fall zutrifft. Man kann freilich Verteilungsfunktionen erhalten, welche für gewisse Werte der Relaxationszeit negativ sind und welche Systemen entsprechen, bei denen die Frequenzdispersion steiler ist, als sie sich aus der Debyeschen Formel ergibt. Hierzu muß man komplexe Systeme betrachten, welche aus Elementarsystemen mit 3 Parametern (also Induktivitäten, Kapazitäten und Widerständen oder trägen Massen, Federn und Dämpfungskolben) bestehen und ferner annehmen, daß alle Elementarsysteme aperiodisch gedämpft sind. Alle Eigenfrequenzen sind dann reell negativ, die Amplituden sind teils positiv, teils negativ. Aber dann hat man eben schon im Elementarsystem eine Schwingungsmöglichkeit zugelassen. Die Frage ist: können negative Spektren und eine steilere als die Debyesche Dispersion auftreten, ohne daß man 3-Parameter-Systeme betrachtet? Ich sehe keine Möglichkeit hierzu.

R. A. Sack (Liverpool). Ich möchte den Ausgangspunkt und das Ergebnis meiner Rechnungen kurz angeben. Ich habe bisher nur den Fall eines starren Dipols durchrechnen können, der unter dem Einfluß einer viskosen Umgebung um eine feste Achse rotieren kann; auch Debye hat zuerst den Fall des ebenen Rotators behandelt. Auf einen Dipol der Stärke μ und Trägheitsmoment I wirke ein Feld E in der Drehungsebene; die Viskosität der Umgebung verursache bei einer Winkelgeschwindigkeit v (wobei ich v für $d\varphi/dt$ schreibe) eine entgegengerichtete Beschleunigung vom Betrag $dv/dt = -\beta v$.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte W der Besetzungen hängt nicht nur vom Winkel φ ab, sondern auch von v, ferner auch explizit von der Zeit, d. h. $W = W(\varphi, v, t)$. Die Ausgangsgleichung ist dann die Fokker-Planck-Kramerssche Gleichung.

$$\frac{\partial W}{\partial t} + v\frac{\partial W}{\partial \varphi} - \frac{\mu E}{I}\sin\varphi\frac{\partial W}{\partial v} = \beta\frac{\partial}{\partial v}\left(v\cdot W + \frac{kT}{I}\frac{\partial W}{\partial v}\right)$$

In der Debyeschen Formulierung wird angenommen, daß W als eine Funktion von φ und t allein betrachtet werden kann, und daß v gerade den Wert hat, für den die Gesamtbeschleunigung verschwindet.

Für das durchschnittliche elektrische Moment μ in der Feldrichtung

$$\bar{\mu} = \mu \iint W \cos\varphi \, d\varphi \, dv$$

ergibt die Kramerssche Gleichung für den Fall eines lange konstant gehaltenen Feldes E, das zum Zeitpunkt $t = 0$ abgeschaltet wird,

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 E}{2kT}\exp.\left[\gamma\,(1-\beta t - e^{-\beta t})\right], \gamma = \frac{kT}{I\beta^2}, t > 0$$

und für den Fall eines Wechselfeldes der Winkelfrequenz ω

$$\mu = \frac{\mu^2 E}{2kT}\, e^{\gamma}\left\{\frac{1}{1+\frac{i\omega}{\beta\gamma}} - \frac{\gamma}{1!\left(1+\frac{i\omega}{\beta(\gamma+1)}\right)} + \frac{\gamma^2}{2!\left(1+\frac{i\omega}{\beta(\gamma+2)}\right)} - + \right\}$$

Der Faktor 1/2 vor der Klammer ergibt sich, weil die Rotation nur in einer Ebene stattfindet; im Raum ergäbe sich 1/3. Da die durchschnittliche Rotationsenergie des Moleküls

$$\frac{1}{2}I\overline{v^2} = \frac{1}{2}kT \quad \text{beträgt, so gilt} \quad \gamma = \overline{v^2}/\beta^2$$

Wenn die Reibung stark ist, daß sich dynamisches Gleichgewicht so rasch einstellt, daß der Dipol keine Zeit hat, sich viel zu drehen, so bedeutet dies

$$\beta \gg \bar{v}\,; \qquad \gamma \ll 1 \qquad e^{\gamma} \approx 1.$$

In diesem Fall ergibt sich angenähert die Debye-Funktion mit $\tau = 1/\beta\gamma$, und die Abklingfunktion unterscheidet sich von einer reinen Exponentialfunktion nur in den ersten Augenblicken. Genauer gesehen hat man es aber immer (auch bei kleinem γ) mit einer Überlagerung von unendlich vielen Relaxationszeiten zu tun, deren Reziproke eine arithmetische Reihe bilden und deren Amplituden abwechselndes Vorzeichen haben.

Es ist mir nicht gelungen, dieses Resultat auf Grund einer Verteilung im φ-Raum abzuleiten, es ist absolut erforderlich, auch die $\dot{\varphi}$ als unabhängige Variable einzuführen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich möchte zum letzten fragen: an sich war es ja auch das Problem von M. Y. Rocard [J. Physique **4**, 247 (1933)] seinerzeit, die Debyeschen Rechnungen zu ergänzen und die Anlaufbeschleunigung der Drehbewegung mit einzubeziehen, also nicht vom ersten Augenblick an das Stokessche Reibungsgesetz anzusetzen. Die Sackschen Ergebnisse sind offensichtlich anders, und die Rechnungsmethode ist vollständiger.

R. A. Sack (Liverpool). Ich habe diese Arbeit nicht gesehen. Aber auf der Basis der Brownschen Bewegung, die noch Kohärenz zwischen den Geschwindigkeiten zu aufeinanderfolgenden Zeitpunkten zuläßt, aber nicht mehr Kohärenz zwischen den störenden Kräften, ergibt sich zwangsläufig das obige Resultat.

F. H. Müller (Marburg/L.). Es wäre interessant, wenn Sie beide Rechnungen noch vergleichen würden.

R. A. Sack (Liverpool). Ich werde den Vergleich natürlich nachholen. (Schriftlicher Zusatz): Wenn man die Rocardsche Formel entsprechend der meinigen nach Potenzen von γ entwickelt, so unterscheidet sich das erste Korrektionsglied von dem meinigen um einen Faktor 2; das kann daher rühren, daß seine Formel sich auf freie Drehung im Raum und meine auf Drehung um eine feste Achse bezieht. Ein genauerer Vergleich muß offen bleiben, bis die Fokker-Plancksche Gleichung für den freien Rotator gelöst ist.

E. Jenckel (Aachen). Im Zusammenhang mit dem Vortrag von Herrn Gross möchte ich auf die Rückfederung und besonders die Thermorückfederung hinweisen. Wir belasten eine Probe mit konstanter Spannung und erhalten etwa eine Verformung (Kriechkurve) längs (abcd) in Abb. 1. Die elastische Nachwirkung (be) läßt sich durch eine geeignete Verteilung Maxwellscher Mechanismen wiedergeben. Entlastet man jetzt, so sollte die Verformung längs (dfg) zurückgehen mit einer Nachwirkung (gfh), die der Strecke (be) gleich ist, gleiche Zeitdauer t_1 und t_2 vorausgesetzt. Das läßt sich rein mathematisch zeigen.

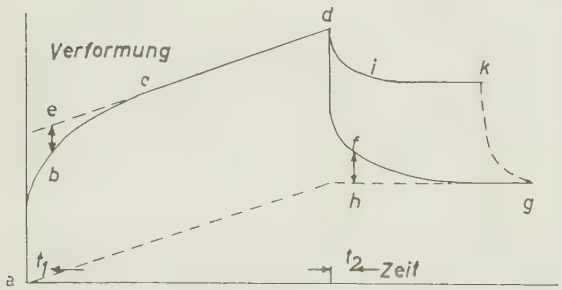


Abb. 1*)

In Wirklichkeit ist es aber oft keineswegs so, zumal im Glaszustand, also unterhalb der Einfriertemperaturen, sondern die Rückfederung verläuft etwa längs (dek) und erst beim Erwärmen über die Einfriertemperatur geht die Verformung längs (k g) mehr oder weniger vollständig auf den erwarteten Wert zurück (Thermorückfederung). Kann man diesen Effekt, der sich aus den Maxwellschen Modellen ohne zusätzliche Annahmen nicht ergibt, aus Ihren Betrachtungen verstehen?

B. Gross (Rio de Janeiro). Effekte, wie der hier erwähnte, die sich nicht auf Grund eines allgemeinen Maxwellschen Modells, eventuell mit kontinuierlich verteilten Relaxationszeiten, deuten lassen, widersprechen dem Superpositionsprinzip in der von Boltzmann gegebenen Form, bei dem die Nachwirkungsfunktion nur vom Argument $(t-\tau)$ abhängt. Sie werden also von der üblichen linearen Theorie nicht erfaßt, genau so wenig wie Einfrieren von Spannungen und Verformungen oder eine durch Erhöhung der Temperatur ausgelöste Thermorückfederung.

J. Meixner (Aachen). Es ist eine wesentliche Eigenschaft der thermodynamischen Relaxationstheorie, daß, wenn die Spannung aufhört, die Dehnung auf Null zurückgeht, es sei denn, daß der Körper die Eigenschaft des viskosen Fließens besitzt.

Dann möchte ich noch eine Frage stellen. Wir haben bei den Modellen also immer Kondensatoren und Widerstände und Entsprechendes im mechanischen Falle. Man könnte doch solche Modelle auch aus Widerständen und Induktivitäten aufbauen. Wie weit sind sie den Modellen der ersten Art äquivalent?

B. Gross (Rio de Janeiro). Einer meiner Mitarbeiter, Herr Kegel, hat eine ausführliche Arbeit über elektromechanische Analogien beendet, die der Kolloid-Zeitschr. zur Veröffentlichung vorliegt (s. Anm. S. 70). Darin sind systematisch alle überhaupt möglichen Analogien untersucht. Man kann in der Tat ein mechanisches Feder- Dämpfungskolben-Modell als Analogon entweder eines elektrischen Kondensator-Widerstand- oder Selbstinduktion-Widerstand-Systems betrachten. Man kann auch noch weitere Analogien aufstellen. Inhaltlich bieten sie jedoch nichts Neues.

J. Meixner (Aachen). Meine Frage ist, sind Modelle von den Typen RC und RL vollständig gleichwertig?

B. Gross (Rio de Janeiro). Formal sind die Analogien, die man mit RC und RL Systemen erhält, einander gleichwertig. Wenn man jedoch weiter die Struktur der Modelle untersucht, so findet man, daß diese nicht dieselbe ist. Es gibt analoge Systeme, welche dieselbe Struktur zeigen, und solche, die dies nicht tun.

J. Meixner (Aachen). Herrn Sack möchte ich noch fragen: Rührt Ihr bemerkenswertes Ergebnis nicht daher, daß die Differentialgleichung für die Brownsche Bewegung, die Fokker-Plancksche Gleichung, in φ von 1. und in v von 2. Ordnung ist?

R. A. Sack (Liverpool). Es ist das Prinzip der Fokker-Planckschen Gleichung, daß sie in v von 2. und in φ (oder x) von 1. Ordnung ist. Aus der Form der Gleichung kann man zeigen, was ich schon in der Diskussion zu Ihrem Referat angeführt habe, daß bei einer Entwicklung nach Relaxationszeiten die Vorzeichen der Amplituden auch teilweise negativ sein müssen.

*) Holzmüller, W. und E. Jenckel, Z. phys. Chem. A **186**, 359 (1940).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg/L. Laboratorium Hochpolymere

Allgemeine Probleme der spektralen Analyse

Temperatur- und Frequenzdispersion, Superposition

Von F. H. Müller

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1953)

Einleitung

Die bisherigen Betrachtungen, wie überhaupt fast alle weiteren bei dieser Diskussion, werden sämtlich vom Standpunkt einer linearen Theorie aus durchgeführt, d. h., die Tendenz eines Systems nach einer Beanspruchung zur Rückkehr ins Gleichgewicht wird als streng proportional zur Entfernung vom Gleichgewicht angenommen. Auch in diesem Referat wird dieser Standpunkt beibehalten, im Gegensatz zu den Referaten Kubat und Müller II.

Selbst unter diesem vereinfachenden Gesichtspunkt ergeben sich verschiedene Probleme, die m. E. gesondert herausgeschält und zur Diskussion gestellt werden sollten. Wenn diese auch teilweise an speziellen Beispielen aufgezeigt werden, so sind sie doch von allgemeiner Natur und treten mehr oder weniger ausgeprägt bei allen Relaxationserscheinungen auf.

Das eine betrifft die Frage der Symmetrie der Dispersionsfunktionen in τ und ω und damit indirekt in Temperatur und der Frequenz. Das andere betrifft die für die Ausführbarkeit einer Spektralzerlegung notwendige Bedingung der Superponierbarkeit.

Temperatur- und Frequenzdispersion

Bekanntlich ähnelt der allgemeine Habitus von Dispersionskurven, die bei Variation der Frequenz und konstanter Temperatur erhalten werden, sehr weitgehend demjenigen von Kurven bei Variation der Temperatur und konstanter Frequenz. Experimentell ist es meist viel umständlicher, über ein großes Frequenzintervall die Dispersion einer Eigenschaft zu verfolgen. Es hat sich darum häufig eingebürgert, statt der mühsameren Messung von Frequenzkurven die leichter auszuführende von Temperaturkurven zu wählen (1). Wir wollen im weiteren erstere kurz mit „Frequenzdispersion" und letztere mit „Temperaturdispersion" bezeichnen. Es scheint mir wichtig, einmal gegenüberzustellen, ob und inwieweit beide Untersuchungsmethoden dieselben Aussagen liefern können.

Der Grund für die Ähnlichkeit beider Kurventypen liegt in der Symmetrie, mit der die Frequenz und die Relaxationszeit in die Dispersionsfunktion eingehen. Da die Relaxationszeit praktisch immer von der Temperatur abhängt, sollte eine Temperaturänderung tatsächlich die Variation der Frequenz ersetzen können. Die Dispersionsfunktionen, zusammengefaßt in der komplexen Debye-Funktion $\frac{\Delta A}{1 + i\omega\tau}$, ergeben sich ja für alle Probleme, bei denen anomale Dispersion vorliegt. Sie gelten dann streng, wenn ein Vorgang mit einer einzigen Relaxationszeit auftritt. (Monochromatischer Mechanismus.) Diesem monochromatischen Mechanismus entspricht ein exponentielles Ausgleichsgesetz exp $(-t/\tau)$, falls man statt der Untersuchungen bei periodischer Beanspruchung solche von Ausgleichsvorgängen verwendet. Zu beachten ist jedoch, daß sowohl beim Ausgleichsversuch als auch beim Frequenzexperiment dieselbe der beiden als Ursache und Wirkung verkoppelten Größen die Ursache ist. Wie Herr Meixner zeigt und ebenfalls aus dem

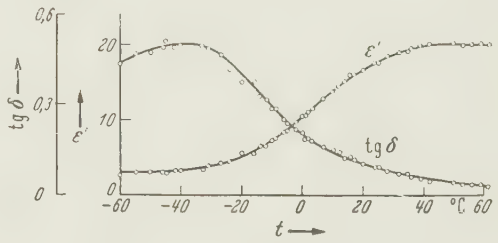


Abb. 1a. ε' und tg δ von Äthylalkohol als Funktion der Temperatur für $\omega = 6.10^{+9}$ sec. $^{-1}$.
[Mizushima, S., Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **9**, 209 (1928)]

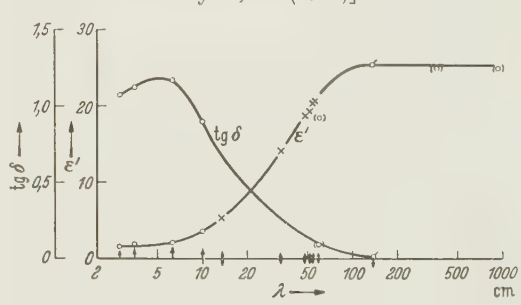


Abb. 1b. Frequenzabhängigkeit von ε' und tg δ für Äthylalkohol, ausgezogen: theoretischer Verlauf.
[Mizushima, S., l. c. Esau, A. u. G. Bäz., Physik. Z. **38**, 774 (1937)]

Referat Gross hervorgeht, kann eine Vertauschung von der die Ursache (Beanspruchung) darstellenden Größe mit der die Auswirkung darstellenden bedeuten, daß ein monochromatischer Vorgang zu einem mit einem Spektrum behafteten wird. Der Ablauf eines mechanischen Experimentes z. B. ist im allgemeinen zeitlich verschieden, wenn man die Verformungen vorgibt und die elastische Spannung mißt oder die Spannung vorgibt und den zeitlichen Verlauf der Verformung mißt. (Elastizität/Nachgiebigkeit (compliance), Relaxationsspektren/Retardationsspektren).

Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß zur Schaffung einer einfachen Diskussionsgrundlage auch „geeignete" zusammengehörige Größen der die Dispersion zeigenden Eigenschaft, z. B. Real- und Imaginärteil von der komplexen DK, der Leitfähigkeit, E-Modul usw. gewählt werden müssen. Für Größen wie ε' und tg δ können die Verhältnisse der Frequenzabhängigkeit etwas komplizierter und unübersichtlicher aussehen.

Betrachten wir zuerst die Debye-Funktion bei konstanter Temperatur, also für eine konstante Relaxationszeit. Ihr Verlauf in der komplexen Ebene $\frac{\Delta A}{1 + iz\tau}$ und damit auch ihr Verlauf für Real- und Imaginärteil*) auf der reellen Achse, liegt mit Angabe von ΔA und τ exakt fest. Er ist bestimmt durch den Pol bei $z = i\frac{1}{\tau}$. und das zugehörige Residuum. Eine solche monochromatische Relaxationsfunktion ist also definiert durch Angabe von zwei Größen, nämlich Relaxationszeit und Sprungwert des Realteils. Imaginär- und Realteil sind nicht voneinander unabhängig. Sie sind durch die beiden bekannten Gleichungen (2)

$$A'(\omega) - A_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty A''(\varrho)\,\frac{\varrho}{\varrho^2 - \omega^2}\,d\varrho; \quad A''(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty [A'(\omega) - A_\infty]\,\frac{\omega}{\omega^2 - \varrho^2}\,d\varrho \quad [1]$$

ineinander umrechenbar. Also müssen sich die zwei charakteristischen Konstanten sowohl aus $A'(\omega)$ als auch aus $A''(\omega)$ berechnen lassen. Insbesondere gilt

$$A''(\omega)_{\max} = \frac{1}{2}\Delta A. \quad [2]$$

Wenn nun letztere Beziehung nicht zutrifft, so erkennt man hieraus sofort, daß kein monochromatischer Mechanismus vorliegt, sondern entweder eine Verschmierung der Relaxationszeiten um einen Schwerpunkt ω_{max} oder evtl. ein diskretes Relaxationszeit-Spektrum mit nahe benachbarten τ_i – Werten. Getrennte Stufen im Verlauf von A' werden erst bei relativ weit auseinanderliegenden Relaxationszeiten oder -Gruppen deutlich (Abb. 3), während A'' durch getrennte Maxima empfindlicher, d. h. auch bei näherem Zusammenliegen, anspricht.

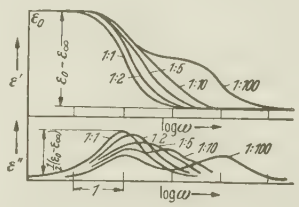


Abb. 3. Verlauf von ε' und ε'' als Funktion der Frequenz ω für Substanzen mit zwei Relaxationszeiten, deren Verhältnis von 1:1 bis 1:1000 variiert. [E. Fischer, Ann. Physik, **6**, 117 (1949)]

Die Umrechnung von Real- und Imaginärteil gestattet eine scharfe Kontrolle der Konsistenz der Messungen in sich, wobei für praktische Zwecke die Integralgrenzen eingeengt werden können ($A''(\omega)$ muß praktisch null geworden sein, A' praktisch frequenzunabhängig). Im Falle einer einzigen Relaxationszeit müssen übrigens die Ortskurven A'', A' streng einen Halbkreis mit dem Zentrum auf der reellen Achse

*) Ersterer bis auf eine additive Konstante.

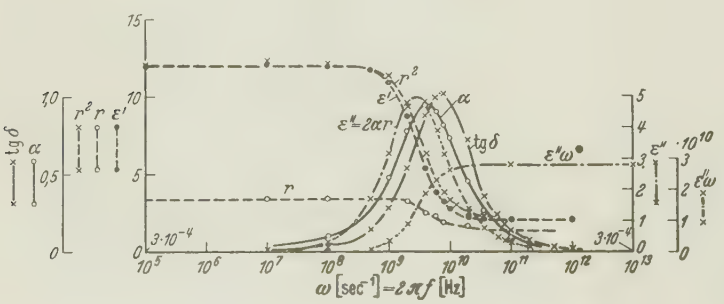


Abb. 2. Verlauf des Real- und Imaginärteils ε' und ε'', des Brechungsexponenten r und seines Quadrates, des Absorptionskoeffizienten α, des Verlustwinkels tg δ und des Verlustes $\varepsilon''\omega$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω. Kurven als Beispiel berechnet für $\varepsilon_0 = 12$, $\varepsilon_\infty = r^2 = 2$ und $\tau = 10^{-10}$ sec. [nach F. H. Müller, Erg. ex. Naturwiss. **17**, 178 (1938)]

darstellen (Ortskurve, in der US-Lit. eingef. als Cole-Bogen (3)). Eine sehr wesentliche Eigenschaft der Debye-Funktion ist die, daß ihr Realteil sozusagen einen „steilsten" Verlauf besitzt, ihr Imaginärteil eine „schmalste" Form der Glockenkurve. Eine stärkere Variation mit der Frequenz, als dieser „Normalform" entspricht, darf grundsätzlich nicht auftreten. Sie würde — wie später gezeigt wird — auf das Nichtzutreffen irgendwelcher Voraussetzungen hinweisen (Abb. 4).

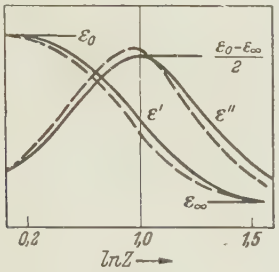


Abb. 4. Unterschied zwischen dem „normalen" (ausgezogen) und dem mit der Korrektur ζ nach Onsager berechneten (gestrichelt) Verlauf der Dispersion (vgl. hierzu S. 84ff.)
[Cole, H.: J. Chem. Physics, **6**, 185 (1938)]

Fassen wir nochmals kurz zusammen: Aus einer Frequenzkurve ist sofort zu erkennen, ob ein einheitlicher Mechanismus oder ein Spektrum vorliegt, ferner ob gegebenenfalls die strengen Voraussetzungen — Ausgleichsfunktion eine Exponentialfunktion — (s. Beispiel Abb. 4, in dem der gestrichelten Kurve eine steilere Ausgleichsfunktion als das Exponentialgesetz entspräche!) nicht erfüllt ist. Bei einheitlichem Mechanismus lassen sich sowohl aus dem Real- als auch aus dem Imaginärteil die beiden charakteristischen Größen: Relaxationszeit τ und Sprungwert ΔA ablesen, bei Vorliegen beider Funktionen $A'(\omega)$ und $A''(\omega)$ läßt sich mit [1] die Konsistenz der Messungen kontrollieren. Letzteres gilt stets, auch in dem Fall, daß ein Spektrum wirksam ist, und in diesem letzten Fall existieren Analysenmethoden, um die spektrale Verteilungsfunktion aus den Kurven zu gewinnen (siehe Ref. Gross).

Es sei hinzugefügt, daß in bestimmten Fällen (total monoton) statt mit einer spektralen Verteilungsfunktion auch mit einer komplizierteren Nachwirkungsfunktion, anders als ein Exponentialgesetz, gerechnet werden kann.

Betrachten wir nun den zweiten Fall, bei dem die Frequenz ω konstant belassen wird und die Relaxationszeit τ als Variable mit Hilfe der Variation der Temperatur verändert wird. Im allgemeinen ergibt sich für A'' ebenfalls glockenförmiger Verlauf. Bei A' entfallen jedoch die sonst in einiger Entfernung von der Dispersionsstelle eintretenden Konstanzbereiche (Abb. 5). Die Ermittlung der charakteristischen Größen, selbst bei einem monochromatischen Prozeß, wird etwas komplizierter. Aus der Temperaturlage des Maximums (Abb. 6) von $A''(\omega)$ erhält man allerdings sofort die Relaxationszeit $\tau = \frac{1}{\omega}$ (ω = Meßfrequenz), und zwar für die Temperatur T, bei der dieses Maximum liegt. Es ist dies genau die gleiche Relaxationszeit, die man fin-

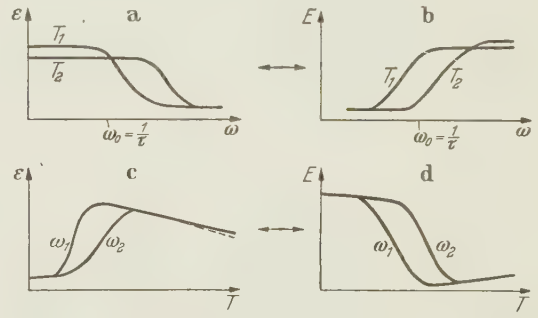


Abb. 5. Analogie zwischen dielektrischer und elastischer Dispersion (ε als $f(\omega)$ und $f(T)$, bzw. E als $f(\omega)$ und $f(T)$. T_1 und ω_1 niedrige, T_2 und ω_2 höhere Werte von T und ω. [nach F. H. Müller, Kolloid-Z. **114**, 2 (1949)]

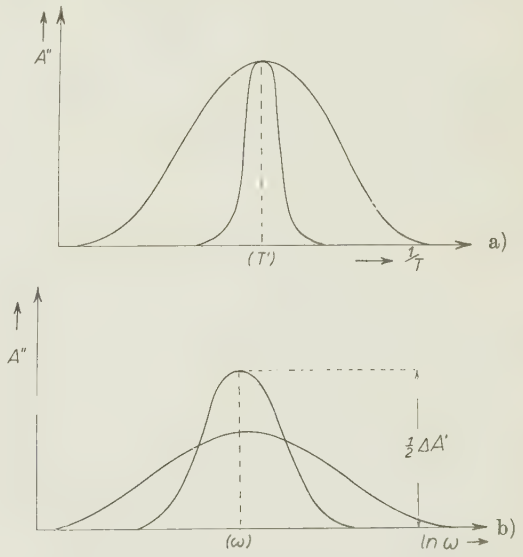


Abb. 6. Verlauf des Imaginärteils a) bei engem und weichem Erweichungsintervall, b) für einheitliche oder verschmierte Relaxationszeit

den würde, wenn man die Frequenzdispersion bei eben dieser Temperatur T gemessen hätte; denn es ist dies derselbe Punkt in der A''-ω-Fläche über Temperatur und Frequenz.

Unter Voraussetzung eines monochromatischen Vorgangs bleibt ferner die Beziehung $A''(\omega)_{max} = \frac{1}{2} \Delta A$ bestehen, so daß sich auch die Höhe des Sprungwertes sofort exakt ergibt (Abb. 6a). Unter letzterer Voraussetzung kann man aber auch aus der A'-Kurve als Funktion der Temperatur die beiden charakteristischen Größen ermitteln. Man extrapoliert aus dem Temperaturverlauf von A' weit oberhalb und weit unterhalb der Stufe und wählt eine Lage der Senkrechten derart, daß sie von der gemessenen Dispersionskurve genau halbiert wird (Abb. 7). Der Abschnitt zwischen den beiden extrapolierten Kurven entspricht dann dem Sprung; die Lage der Senkrechten in der Temperaturskala gibt die Temperatur für die Relaxationszeit, die dem Reziproken der verwendeten Meßfrequenz entspricht.

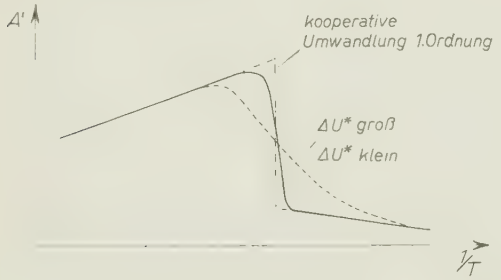


Abb. 7. Zur Bestimmung der Stufenhöhe vom Realteil aus dem Temperaturgang

Wieder müssen Sprungwert $\Delta A'$ und in diesem Falle die beiden Temperaturen, ermittelt aus dem Verlauf von A' und A'' als f (T), übereinstimmen, sofern ein monochromatischer Vorgang vorliegt und die Messungen konsistent miteinander sind. Man kann nun behaupten, daß Abweichungen hiervon darauf beruhen, daß zum Beispiel eine Verschmierung des Relaxationsmechanismus vorhanden ist. Jedoch bedeutet dies zugleich den Verzicht auf die Kontrolle der Konsistenz der beiden zusammengehörigen Meßkurven.

Es zeigt sich nun, wie z. B. auch aus dem Referat von Herrn Kneser hervorgeht, und wie wir weiter bei den Referaten über dielektrische Messungen sehen werden, daß mit streng monochromatischen Prozessen nur sehr selten zu rechnen ist. Fast immer ist mindestens eine gewisse Verschmierung des Relaxationsspektrums um einen ω-Wert herum zu beobachten. So liegt also eine gewisse Unterlegenheit der Analyse durch Temperaturvariation gegenüber der durch Frequenzvariation vor. Die Folgerungen aus Temperatur- und Frequenzvariation sind nur für den monochromatischen Prozeß noch streng gleichwertig. In beiden Fällen ergibt sich Sprungwert und zugehörige Relaxationszeit, und zwar aus A' oder A''*). Erst bei einem nichtmonochromatischen Verhalten tritt ein Unterschied auf: Die Frequenzkurven gestatten nämlich dann eine genaue Ermittlung der Spektralverteilung, während die Temperaturkurven nur die Aussage erlauben, daß der Prozeß nicht monochromatisch ist.

Es ist nun interessant, daß die weitere Analyse zeigt, wie diese verminderte Aussage aus einer einzelnen Temperaturkurve in der einen Richtung andererseits kompensiert wird durch eine vermehrte Aussage in einer Richtung, über die man wiederum aus einer einzelnen Frequenzkurve nichts erfahren kann.

Um dies zu zeigen, muß man über den funktionalen Zusammenhang von Relaxationszeit und Temperatur eine bestimmte Annahme treffen. Da es sich um einen kinetischen d. h. häufig um einen aktivierten Prozeß bei der Relaxation handelt, genügt meist die Formulierung des Zusammenhanges in folgender Art:

$$\tau = C \cdot exp. \frac{\Delta U^*}{kT}$$

Eine gewisse Unsicherheit besteht insofern, als die beiden Konstanten C und ΔU^* selbst temperaturabhängig sein könnten. Bei kleinen Temperaturintervallen jedoch darf man — außer bei Vorliegen von kooperativen Prozessen — die Aktivierungsenergie ΔU^* als praktisch temperaturunabhängig betrachten. Die Konstante C enthält die Aktivierungsentropie ΔS^*, deren Temperaturabhängigkeit etwa ebenso betrachtet werden kann wie die von ΔU^*, und außerdem einen Faktor, der eine Schwingungsfrequenz um die Null-Lage darstellt.

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \cdot exp. \frac{-\Delta S^*}{k} \cdot exp. \frac{\Delta U^*}{kT}$$

Diese Schwingungsfrequenz ν_0 wird meist als $\frac{kT}{h}$ angesetzt (Eyring). Man wird sie aber in vielen Fällen als schwächer abhängig von der Temperatur betrachten können; denn die Ultrarotfrequenzen z. B. in einem Gitter sind dies im allgemeinen. Selbst wenn

*) Aus A' bei der Temperaturvariation dann, wenn die Extrapolation von beiden Seiten einigermaßen sicher ist (Abb. 7). Was dies physikalisch heißt, siehe später.

diese Proportionalität mit T zutrifft, so bedeutet dies nur die Vernachlässigung eines Gliedes ln T gegen $1/T$, wenn man C und ΔU^* als streng temperaturunabhängig auffaßt.

Unter Berücksichtigung des oben angegebenen Zusammenhanges zwischen Relaxationszeit und Temperatur bei temperaturunabhängig angenommenen Konstanten folgt, daß eine Abszissenauftragung in ln ω bei der Frequenzdispersion einem Abszissenmaßstab constans/T entspricht.

Aus dieser Tatsache der Beziehung dieser Abszissenmaßstäbe folgt zweierlei:

1. Physikalisch sinngemäßer ist also eine Aufzeichnung der Temperaturkurven nicht als Funktion von T, sondern als Funktion von $1/T$. Wie die Abschätzung [3] zeigt, wird sich dies aber meist erst auswirken, wenn der Temperaturbereich groß ist. Bei Auftragung über ein einigermaßen enges Temperaturdispersions-Intervall ergeben sich, abgesehen vom Austausch der Richtung, nur geringe Verzerrungen der Kurvenform:

$$\Delta\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\frac{1}{T}-\frac{1}{T+\Delta T}\cong\frac{\Delta T}{T^2}\ \text{für}\ \Delta T\ll T. \quad [3]$$

2. Die zweite Folgerung ist viel wichtiger. Der Abszissenmaßstab hängt, abgesehen von einer additiven Verschiebung, die von der Konstante C herrührt, von der Konstante der Aktivierungsenergie ΔU^* ab. Je größer die Aktivierungsenergie, in umso engerem Temperaturbereich steigt die Kurve von A' steil empor. Dies hat zur Folge, daß — anders als bei der Frequenzdispersion — hier keine „Normalgrundfunktion" existiert. Zum anderen aber muß sich aus der Zusammendrängung oder Ausbreitung in der Temperaturskala die Möglichkeit einer Abschätzung der Aktivierungsenergie ergeben (vergl. Abb. 7).

Das letztere ist nun gerade der Punkt, in welchem aus einer einzelnen Temperaturkurve mehr abgelesen werden kann, als aus einer einzelnen Frequenzkurve. Allerdings wird die Abschätzung der Aktivierungsenergie nur streng quantitativ, wenn man weiß, daß ein monochromatischer Prozeß vorhanden ist und vorausgesetzt wird, daß C und ΔU^* temperaturunabhängig sind.

Es ist nicht notwendig zu betonen, daß analoge Folgerungen auch aus der A''-Kurve resultieren. Diese ist um so spitzer, je größer die Aktivierungsenergie ist (Abb. 6 a). Es ist schwer zu übersehen, wie weitgehend — wenigstens bei einer nicht allzu großen Verschmierung der Relaxationsstelle — unter Zuhilfenahme der Abweichung der Relaxationstemperaturen aus dem Verlauf von A' und A'' noch die quantitativen Schlüsse auf die Aktivierungsenergie des Schwerpunktes der Verteilung ziehen lassen.

Für den monochromatischen Prozeß (4) im Falle der dielektrischen Dispersion kann z. B. aus einer Eintragung ln tg δ gegen $1:T$ die Aktivierungsenergie aus der Neigung der beiden Äste abgelesen werden:

$$\text{a)}\ \ln \operatorname{tg}\delta=\ln\left[\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon_\infty}\cdot\frac{\varepsilon_\infty+2}{\varepsilon_0+2}\cdot\frac{1}{\omega C}\right]+\frac{\Delta U^*}{RT}\ \text{für}\ x\gg\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}$$

$$\text{b)}\ \ln \operatorname{tg}\delta=\ln\left[\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon_0}\cdot\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\cdot\omega C\right]-\frac{\Delta U^*}{RT}\ \text{für}\ x\ll\sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}\quad x=\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\cdot\omega C\cdot e^{+\frac{\Delta U^*}{RT}}=\frac{\varepsilon_0+2}{\varepsilon_\infty+2}\cdot\omega\cdot\tau$$

Die Gleichheit der abgeleiteten Größen ΔU^* aus Formel a und b muß beim monochromatischen Prozeß etwas über die Konsistenz der Messung besagen. Die Methode wird sehr unempfindlich sein. Noch schwieriger wird es sein, aus den zugehörigen Ordinatenabschnitten die Größe C abzuleiten. Man kann sie jedoch auch bei bekannter Aktivierungsenergie unter Zuhilfenahme der ebenfalls bekannten Relaxationszeit berechnen. Die Aktivierungsentropie kann

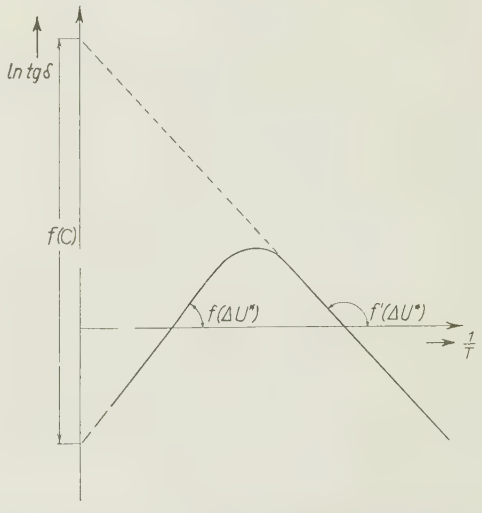


Abb. 8. Zur Ermittlung der Aktivierungsgrößen aus der logarithmischen Auftragung von $tg\delta$ gegen 1/T, [Müller und Schmelzer (4)]

bekanntlich immer nur entnommen werden, wenn irgendeine unabhängige Kenntnis der Frequenz ν_0 vorliegt.

Wichtiger scheint mir, nochmals auf eine andere Folge der Abhängigkeit des Abszissenmaßstabes von der Aktivierungsenergie einzugehen. Anders als im Falle der Frequenzdispersion existiert hier sozusagen keine Normalgrundfunktion, die man als Kern einer Integralgleichung zur Gewinnung einer dem $G(\tau)$ entsprechenden Verteilungsfunktion verwenden kann. Eine solche Möglichkeit würde allenfalls bestehen, hier jedoch für eine Temperaturfunktion $G'(T)$, falls man annimmt, daß in der Gleichung für τ die Größen C und ΔU^* für alle Relaxationsmechanismen im selben Verhältnis und unabhängig von der Temperatur sind*). Diese Bedingungen waren teils schon impliziert; sie sind jedoch gerade in den interessanten Fällen, daß im Temperaturgebiet verschiedene weit auseinander fallende Relaxationen oder -Gruppen auftreten, sicher nicht erfüllt. Einigermaßen angängig ist also im allg. eine solche Annahme nur für eine enge Relaxationsschmierung $G'(T)$. Bei Weiterverfolgung der Gedankengänge ist es vielleicht möglich zu zeigen, daß aus Temperaturdispersionskurven sich zwar nicht das gesamte Spektrum, aber die Temperatur-Verschmierung $G'(T)$ einzelner Relaxationsstellen, sofern sie genügend weit auseinander liegen, ermitteln läßt. Bei weit auseinander liegenden verschiedenen Relaxationsmechanismen können aber nur die jeweils zugehörigen mittleren Aktivierungsgrößen abgeschätzt werden (s. sp.).

Liegen mehrere Frequenzkurven z. B. bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen vor, so lassen sich außer den Folgerungen aus jeder einzelnen dieser Kurven nunmehr sofort das Spektrum $G(\tau)$ und die Aktivierungsenergien für alle Einzelrelaxationszeitgruppen feststellen. Sinngemäß werden bei Vorliegen von zwei Temperaturkurven bei zwei verschiedenen Frequenzen bessere Aussagen, aber immer noch nicht vollständige, über das Relaxationsspektrum möglich. Insgesamt muß man feststellen, daß sämtliche Aussagen sich um so mehr detaillieren, je besser man die Flächen A' und A'' über der Ebene ω und T kennt. Sämtliche möglichen Aussagen über das Relaxationsverhalten folgen eben erst aus der Kenntnis einer dieser Flächen. Man übersieht die Änderung des Frequenzspektrums von Temperatur zu Temperatur und man kann hieraus für jeden einzelnen Spektralausschnitt nicht nur die Aktivierungsgrößen selbst, sondern nun schließlich deren bei den obigen Betrachtungen vernachlässigte Temperaturabhängigkeit ermitteln. Die Kontrolle der Experimente durch Vergleich der Folgerungen aus der A'- und der A''-Fläche ist bei Kenntnis beider Flächen vorhanden.

So ist letzten Endes immer die Bestimmung der beiden Flächen anzustreben. Es ist dabei wichtiger, diese über ein möglichst ausgedehntes Frequenzspektrum und einen möglichst ausgedehnten Temperaturbereich zu kennen, als in einem engen Bereich eine große Dichte der Meßpunkte zu haben. In experimenteller Hinsicht insbesondere darf man sagen, daß sich derartige Flächen fast ebenso exakt festlegen lassen, wenn eng durchgemessene und experimentell damit leichter zugängliche Temperaturkurven in etwas weiteren Frequenzabständen vorliegen. Das liegt daran, daß man im allgemeinen keine besonderen Unstetigkeiten und Details in solchen Flächen zu erwarten hat, da typische Resonanzeffekte selten oder kaum auftreten und stets mit großer Vorsicht aufzunehmen sind (5).

Es ist interessant zu sehen, wie offenbar die gesamten Zusammenhänge den Flächen A' und A'' bestimmte Bedingungen auferlegen. Man wird sich fragen, aus welchem äußeren Grunde eine der Frequenzanalyse der Frequenzdispersionskurven entsprechende Analyse der Temperaturdispersionskurven im allgemeine Sinne unmöglich gemacht wird. Das nächste Kapitel über die Superponierbarkeit wird den Grund hierfür erkennen lassen. Er liegt darin, daß bei Variation von τ durch die Temperatur nicht eine einkonstantige, sondern eine zweikonstantige Abhängigkeit besteht.

In der Praxis zeigt sich, daß trotzdem wertvolle Schlüsse aus Temperaturkurven mindestens übersichtsmäßig klar hervorgehen (Ref. Wolf). Eine Dispersion, die sich frequenzmäßig erst über etwa zwei Dekaden bemerkbar macht, kann in der Temperaturskala gemäß der Größe von ΔU^* auf wenige Grade zusammengedrängt sein. Bei Intervallen von 40 bis 100° kön-

*) Diese Betrachtungen stehen in engem Zusammenhang mit der Zerlegung in eine basic-time function und eine basic-temperature-function (J. D. Ferry, E. R. Fitzgerald), die wohl selten streng zutrifft.

nen also leicht Gruppen verschiedener völlig unterschiedlicher Mechanismen gleichzeitig zu sehen sein, die in einem Frequenzspektrum erst bei Messungen über 20 Dekaden — und dann vielleicht in sehr verschmierter Weise — auftreten würden. Ein schönes Beispiel hierfür sind m. E. gerade die neuen Experimente von Wolf und Schmieder.

Im übrigen ist diese Verschiedenheit von Temperatur und Frequenzvariation physikalisch notwendig, damit der in der Natur vorkommenden Mannigfaltigkeit genügend Freiheit gelassen wird. Wäre das Frequenzverhalten durch Existenz einer Normalfunktion ebenso restringiert wie das Temperaturverhalten, so wäre die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten für Relaxationsverläufe um eine Dimension herabgesetzt.

Superponierbarkeit

Ein zweites allgemeines Problem tritt bei der Zerlegung einer gemessenen Kurve in ein Frequenzspektrum auf. Dieses Problem betrifft also nur Betrachtungen über Frequenzkurven.

Falls kein monochromatischer Vorgang vorliegt, pflegt man zunächst stets die Überlagerung einer Reihe von Einzelmechanismen, gegebenenfalls von unendlich vielen, anzunehmen. Die Funktion $G(\tau)$ beschreibt die Intensität, mit der jeder Mechanismus τ_i bzw. im Intervall τ bis $\tau + d\tau$ mitwirkt. Über die Methoden der Berechnung gibt das Referat von Gross (l. c.) nähere Anweisungen.

Die einzelnen Teilmechanismen superponieren sich also in ihrer Wirkung. Es fragt sich, welche etwaigen physikalischen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit die Superponierbarkeit zu Recht besteht. Es sind deren zwei, von denen die eine sich als trivial erweist [vgl. hierzu auch Ref. Meixner sowie (4)].

Eine physikalische Voraussetzung liegt nämlich darin, daß bei einem einzelnen Mechanismus zeitlich aufeinanderfolgende Beanspruchungen Wirkungen derart hervorrufen, daß man sie als Summe des Ablaufes ausrechnen kann, die jede Einzelbeanspruchung für sich erzeugen würde. Am einfachsten ist dies mit Hilfe der sogenannten Nachwirkungsfunktion zu erkennen. Eine zur Zeit T aufgezwungene Beanspruchung erzeugt gemäß der Nachwirkungsfunktion eine Wirkung, deren Ablauf mit der Zeit gegeben ist. Es ist dabei gleichgültig, ob diese darin besteht, daß das neue Gleichgewicht in irgendeiner Weise asymptotisch oder monoton erreicht wird oder daß das System auf die Beanspruchung erst nach einer gewissen Verzögerungszeit (dead time) plötzlich reagiert. Im ersteren Falle entspricht die Nachwirkungsfunktion oft einem exponentiellen Verlauf. Praktisch werden kaum Fälle diskutiert, bei denen sie pendelnd verläuft. Ein solcher Fall liegt vor für das Einschwingen eines schwingungsfähigen Gebildes. Man betrachtet dann den Gang der Maximalausschläge, von dem wiederum meist ein exponentieller Verlauf angenommen werden kann. Als Relaxationszeit definiert man stets die Zeit, in der der endgültige Zustand bis auf den e-ten Bruchteil erreicht wird. Wenn nun zu irgendwelchen Zeitpunkten, zu denen ein erster Vorgang noch nicht abgeklungen ist, eine zweite Beanspruchung erzeugt wird, so liegt diese erste Voraussetzung für Superponierbarkeit der Ereignisse darin, d. h., daß der zweite Vorgang ebenfalls nach der gleichen Nachwirkungsfunktion abläuft so, als wäre die erste Beanspruchung nicht vorhanden. Der tatsächliche Verlauf ist dadurch die Summe von beiden. Insbesondere lassen sich aus diesem Grunde — und nur aus diesem — Abklingvorgänge in dynamische Beanspruchungen umrechnen.

Physikalisch steckt hierin die Annahme der Linearität des einzelnen Effektes. Ohne eine solche Annahme werden auch schon die Rechnungen für einen monochromatischen Vorgang kompliziert, bzw. es zeigt sich, daß ein solcher gar nicht mehr im bisher verstandenen Sinne monochromatisch (ein einzelnes τ) ist. Die Nachwirkungsfunktion enthält die Amplitude. Insbesondere Kubat (6) hat gezeigt, daß Nichtlinearitäten in gewissem Grade Betrachtungen über Relaxationsspektren ersetzen können. Wenn man also die Voraussetzung für lineares Verhalten nicht als gültig annimmt, dann wird die ganze theoretische Behandlung ungewiß, wenn man nicht das exakte Gesetz für das nichtlineare Verhalten als bekannt voraussetzt.

Die Zerlegung in Relaxationsspektren verlangt jedoch m. E. noch mehr. Besitzt nämlich ein System mehrere Relaxationsmechanismen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten und verschiedenen Sprungwerten, so muß auch verlangt werden, daß jeder einzelne Mechanismus auf die angelegte Beanspruchung für sich unabhängig davon in gleicher Weise reagiert, ob und

in welcher Weise gerade einer der anderen Mechanismen beansprucht wird. Die einzelnen Mechanismen müssen also voneinander vollständig unabhängig sein. Diese zweite Bedingung scheint mir sehr schwerwiegend zu sein.

Die erste Bedingung des linearen Verhaltens kann man nämlich prinzipiell stets durch genügend kleine Beanspruchungsamplituden experimentell realisieren. Die zweite Bedingung dagegen liegt in der Art der vorhandenen Mechanismen begründet. Sie kann selbst bei beliebig kleinen Amplituden wirksam sein. Man erkennt dies am besten an einem Beispiel:

Wenn in einem Hochpolymeren einerseits Partial-Dipole, etwa OH-Gruppen, im elektrischen Feld relaxieren, zum anderen aber die Molekülrümpfe mit dem ihnen zukommenden Partialmoment, so ist es durchaus nicht sicher, daß die Relaxation der OH-Dipole völlig unabhängig davon verläuft, wie weit die Relaxation der Rümpfe stattgefunden hat. Ein noch etwas deutlicheres Beispiel ist die Relaxation einer Dipol-Flüssigkeit. So hat Fischer die Dispersionskurven unter Einsetzen des Onsager-Feldes umgerechnet (Abb. 4). Er erhält einen steileren Verlauf, als es einer Debye-Funktion entspricht. Ein solcher dürfte eigentlich der Theorie der anomalen Dispersion nach nicht auftreten. Die Onsager-Rechnung, die ja wesentlich die Dipol-Dipol-Kopplung berücksichtigt, enthält die Annahme, daß das sogenannte Reaktionsfeld in jedem Augenblick streng parallel zum Zentraldipol steht. Dabei wird es verursacht durch die Ordnung der Dipole der Umgebung, die dieser Zentraldipol erst verursacht. Wenn nun der Zentraldipol durch das äußere Feld E in seiner Richtung so rasch beeinflußt wird, daß er — wie im Gebiet der Dispersion — gegenüber dem Feld nachhinkt, so werden wegen desselben Mechanismus auch die umgebenden Dipole in ihrer Einstellung und bei Erzeugung des Reaktionsfeldes etwa im gleichen Zeitmaße gegenüber der Stellung des Zentraldipols nachhinken. Das Reaktionsfeld darf also keineswegs mehr als in jedem Moment streng zum Zentraldipol parallel angenommen werden. Die Relaxation des Zentraldipols ist mit der der umgebenden Dipolwolke verkoppelt. Die zugehörige Nachwirkungsfunktion ist offensichtlich keine Exponentialfunktion mehr, sie ist auch nicht durch solche approximierbar*).

Derartige Kopplungen treten insbesondere dann in Erscheinung, wenn sie energetisch von gleicher (oder höherer) Größenordnung sind wie diejenigen Kopplungen, die für den Relaxationsmechanismus selbst ausschlaggebend sind. Auch an mechanischen Beispielen lassen sie sich aufzeigen. Näheres sei im letzten Referat (Müller II) behandelt.

Es war oben erwähnt worden, daß ein „steilerer" Verlauf als der, den die Debye-Funktion zuläßt, bei Frequenzkurven nicht vorkommen darf, zumindest dann nicht, wenn die Unabhängigkeit der Mechanismen erfüllt ist. „Flachere" Verläufe dagegen lassen sich als Überlagerungen von Debye-Funktionen approximieren, und die Spektralanalyse besteht darin, daß die experimentell erhaltene Kurve durch eine Summe oder ein Integral der gewählten Normalfunktion angenähert wird. Man sieht, daß eine solche Approximation oder Zerlegung dann — und nur dann — eindeutig ist, wenn die Normalfunktion exakt vorgeschrieben ist. Für gegebenes τ und ΔA ist dies die Debye-Funktion, und wir können eine Funktion $G(\tau)$, eine Verteilung, bestimmen um einen „flacheren" Verlauf $A(\omega)$ zu approximieren.

Eine solche Zerlegung (Approximation) eines Kurvenverlaufes muß nicht immer eindeutig sein.

Wie aus dem vorangehenden 1. Teil hervorgeht, besteht sie z. B. nicht für Temperaturkurven. Man könnte daran denken, daß die Entscheidung „eindeutig oder nicht" damit zusammenhängt, ob in der Normalfunktion außer der Stufenhöhe ΔA in der Funktion $(1+i\omega\tau)^{-1}$ ein einziger variabler Parameter τ oder mehr als einer vorhanden ist. Bei den Temperaturfunktionen wird die Normalfunktion durch zwei Parameter, nämlich die Zerlegung von τ in C und ΔU^* bestimmt.

Es gibt nun einen anderen Fall, bei dem die einzelne Normalfunktion auch von zwei Parametern abhängt: nämlich den des Auftretens von Eigenresonanzen im System. Die komplexe Normalfunktion (Spezialfall der DK) hat dann folgendes Aussehen:

*) In allen derartigen Fällen wäre zunächst die Frage, ob effektiv schon ein experimentell sicheres Beispiel für einen „steileren" Verlauf als den einer Debye-Funktion vorliegt bezw. eine Theorie, aus dem eine solche folgt. Ist dies nicht der Fall, so müßte man stets auf de facto unabhängige Elementarvorgänge transformiert können (s. Ref. Staverman, Meixner) d. h. jede Kopplung, auch die eben genannte, sollte sich durch passende „Normalkoordinaten" Wahl beseitigen lassen.

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty - \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \left[\frac{1 - i\omega_0\tau'}{1 - i(\omega_0 + \omega)\tau'} + \frac{1 + i\omega_0\tau'}{1 + i(\omega_0 - \omega)\tau'} \right]$$

Man kann sie wiederum in Real- und Imaginärteil zerlegen.

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \left[\frac{1 + \omega_0(\omega + \omega_0)\tau'^2}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau'^2} + \frac{1 - \omega_0(\omega - \omega_0)\tau'^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau'^2} \right]$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon \left[\frac{\omega\tau'}{1 + (\omega + \omega_0)^2\tau'^2} + \frac{\omega'\tau'}{1 + (\omega - \omega_0)^2\tau'^2} \right]$$

Die zugehörige analytische Funktion zeigt für die Resonanzstelle symmetrisch liegende Pole in den Punkten ω_0, $i\,\frac{1}{\tau}$ und $-\omega_0$, $i\,\frac{1}{\tau}$ mit entgegengesetzt gleichen Residuen. Statt der einfachen experimentellen Abklingfunktion für die anomale Dispersion

$$\alpha(t) = \text{const} \cdot e^{-t/\tau}$$

erhält man die Abklingfunktion für die gedämpfte Schwingung.

$$\alpha'(t) = \text{const} \cdot e^{-t/\tau'} \cdot \cos(\omega_0 t + \Psi)$$

Im aperiodischen Fall erreicht $\varepsilon''(\omega)$ das Maximum für

$$\omega_m = \frac{1}{\tau}$$

im Falle der gedämpften Schwingung für

$$\omega_m = \frac{1}{\tau'} \sqrt{1 + \omega_0^2 \cdot \tau'^2}$$

Interessanterweise folgt hieraus, daß die eigentliche anomale Dispersion erst dann auftritt, wenn gleichzeitig mit zunehmender Dämpfung bis zum aperiodischen Fall auch die Eigenschwingungsfrequenz gegen Null geht. Physikalisch kommt dieses Resultat darauf hinaus, daß man bei der statistischen Berechnung die Abweichung von der Boltzmann-Verteilung — anders, als man es früher in erster Näherung tat — berücksichtigt (van Vleck und Weisskopf, S. (4), S. 403).

Auch im Falle einer Resonanz ist nach obiger Gleichung für ε^* der funktionelle Zusammenhang eine analytische Funktion. Wegen der Eindeutigkeit einer solchen ist also auch beim Auftreten von einer oder mehreren Resonanzen der Verlauf der Dispersions- und Absorptionsfunktion eindeutig durch Angabe der Eigenresonanzen und der zugehörigen Dämpfungen bestimmt. Trotz zweiparametrischer Abhängigkeit ist also hier die Frequenzanalyse ebenfalls eindeutig. Desgleichen gelten auch hierfür die gegenseitigen Beziehungen zwischen Real- und Imaginärteil, die Kronig-Kramersschen Verkopplungen.

Der Grund für den Unterschied gegenüber der Temperaturdispersion liegt offensichtlich darin, daß im Falle der Resonanz die Pole nicht auf der Imaginärachse liegen, d. h. der eine Parameter ω_i eine reelle Koordinate, der andere Paramater τ'_i eine imaginäre Koordinate darstellt. Bei der Temperaturdispersion dagegen wird die Imaginärkoordinate allein auf zwei Parameter verteilt. Sie ist durch eine mannigfaltig wählbare Zerlegung in die Konstanten C und ΔU^* verifizierbar, für ein und denselben Wert τ. Im letzteren Falle muß also die Analyse vieldeutig sein. Sie wird eben erst dann eindeutig, wenn eine zweite Kurve mit benachbarter Meßfrequenz bekannt ist. Sie gibt dann aber andersartige Aussagen, nämlich über Aktivierungsgrößen für den mittleren Frequenzwert der beiden gewählten Frequenzkurven.

Einige Bemerkungen über Verteilungsfunktionen

Die ersten Versuche, verschmierte Dispersionskurven experimentell darzustellen, beruhen darauf, daß man statt einer einzelnen Relaxationszeit eine Verteilung der Mechanismen um einen Schwerpunkt gemäß einer Wahrscheinlichkeitsfunktion annahm (K. W. Wagner (7)):

$$f(\tau)\,d\tau = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,b}{\varepsilon_\infty \sqrt{\pi}}\, e^{-b^2 z^2}\, dz \qquad z = \ln \tau/\tau_0 \quad [4]$$

Die Formulierung dieser Verteilungsfunktion bedeutet physikalisch, daß die Aktivie-

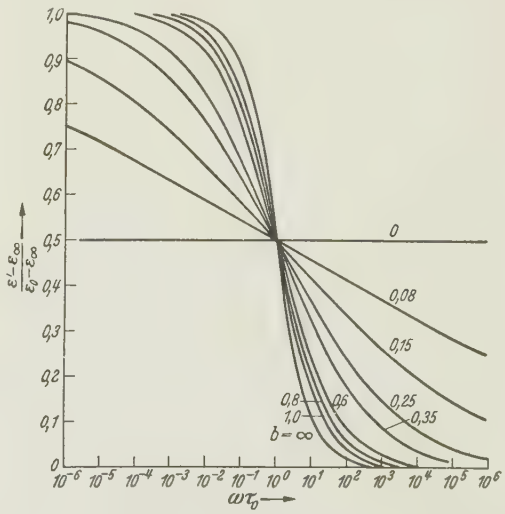


Abb. 9. Graphische Darstellung der Verflachung des DK-Verlaufs in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante b. [Yager, W. A., Physics 7, 434 (1936)]

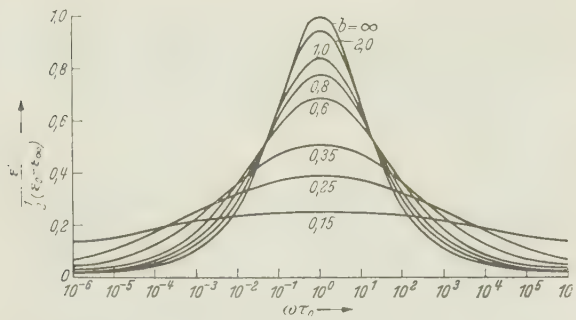


Abb. 10. Graphische Darstellung der Verflachung des Verlustwinkelverlaufes in Abhängigkeit von der Verteilungskonstante b. [Yager, l. c.]

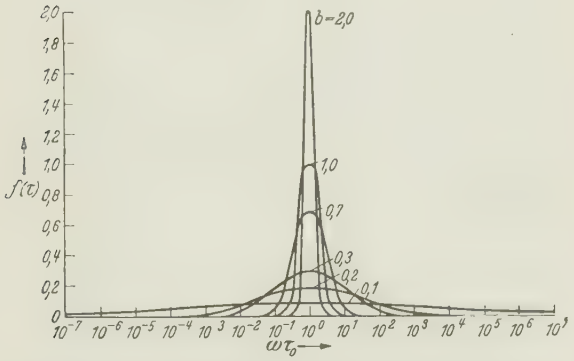


Abb. 11. Der Einfluß der Verteilungskonstante b auf die Dichte der Verteilung der Relaxationszeiten nach Formel [4] [Yager, l. c., Hackel, W. Physik-Z. **38**, 195 (1937)]

rungsgrößen gemäß einer Wahrscheinlichkeitsverteilung schwanken. Das ist durchaus sinnvoll. Andere Berechnungsverfahren beruhen auf etwas veränderten Verteilungsfunktionen. Das von Cole gewählte Verfahren der Ortskreise, deren Mittelpunkt nicht mehr — wie bei der Debye-Funk-

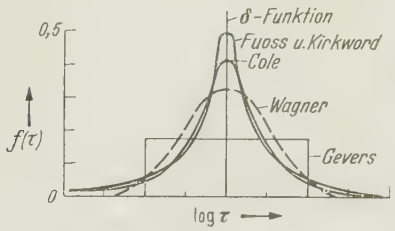


Abb. 12. Zusammenstellung der verschiedenen Verteilungsfunktionen. Dichte der Rel.-Zeiten in logarithmischer Skala. [Müller und Schmelzer, l. c.]

tion — auf der reellen Achse liegen muß, unterscheidet sich dabei noch etwas von der von Fuoss und Kirkwood gewählten hyperbolischen Cosinus-Funktion.

$$\frac{1}{1+(i\,\omega\,\tau_0)^{\beta}} \quad \text{(Cole)};$$

$$\frac{1}{1+i\,(\omega\,\tau_0)^{\beta'}} \quad \text{(Fuoss-Kirkwood)}$$

Gevers (8) hat schließlich sogar eine Kastenfunktion mit gleichmäßiger Belegung zwischen zwei Relaxationszeiten durchgerechnet. Alle diese Verteilungsfunktionen erweisen sich als sehr empfindlich gegenüber kleinen Änderungen in den Dispersionskurven, oder umgekehrt: Eine Dispersionsfunktion kann relativ gut durch stark unterschiedliche Verteilungsfunktionen angenähert werden. Diese Tatsache kommt besonders deutlich in Abb. 13 zum Ausdruck, in der einige von Spence errechnete Fälle zusammengestellt sind. Erst sehr krasse Unsymmetrien treten einigermaßen deutlich in den Dispersionskurven in Erscheinung.

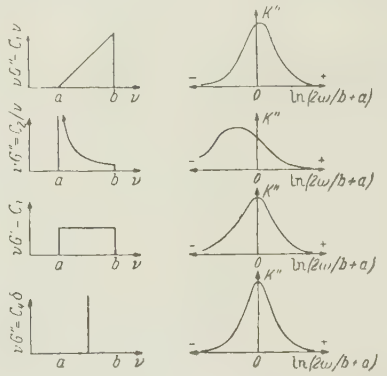


Abb. 13. Vergleichende Zusammenstellung einiger Spektralverteilungen und des zugehörigen Imaginärteils. [E. Hiedemann und R. D. Spence, Z. Physik **133**, 109 (1952).]

Es ist interessant, daß diese relative Unempfindlichkeit auf die gewählte Verteilungsfunktion nur im Hauptdispersionsgebiet zu bestehen scheint. Weitab von den Dispersionsstellen in Gebieten mit kleinem Verlust (A'') oder praktisch konstanter Eigenschaft A' ist die relative Empfindlichkeit auf die Verteilung viel ausgeprägter. Interessant ist weiter, daß insbesondere die Gevers che Darstellung für die bei der dielektrischen Relaxation empirisch festgestellte weitgehende Konstanz des Koeffizienten aus Temperatur-Koeffizient der DK und Verlustwinkel

$$1/\varepsilon' \frac{\delta\,\varepsilon'}{\delta\,T} : tg\,\delta$$

zu verstehen erlaubt. In dieses Bild hinein passen auch experimentelle Feststellungen von Hackel (9). Bei Messungen, mit denen durch die sehr empfindliche kalorische Methode weitab vom Dispersionsgebiet Relaxationszeiten ermittelt wurden, zeigte es sich, daß für verschiedene Meßfrequenzen ver-

schiedene Werte τ herauskamen. Die heutigen mit Zentimeterwellen im Dispersionsgebiet selbst vorliegenden Messungen ergeben dagegen in den gleichen Fällen das Vorliegen eines fast reinen Debye-Terms (vergl. auch Ref. Magat), d. h. die Abweichungen im eigentlichen Dispersionsgebiet sind so klein, daß sie mit der Meßgenauigkeit nicht erfaßt werden. Die Messungen weit ab von der Dispersionsstelle zeigen dagegen empfindlich an, daß doch keine reine Debye-Funktion vorliegt.

Leider läßt sich offensichtlich diese Empfindlichkeit des Relaxationsverhaltens auf Verteilungen aus einem physikalischen Grunde nicht voll ausnutzen. In dieser Richtung liegen Überlegungen von Garton(10)vor:Für die Hauptdispersionsstellen ist als Mechanismus wesentlich der Platzwechsel zwischen tiefen Potentialmulden, die man in erster Näherung als stationäre Mulden betrachten kann. Man muß jedoch in jedem Material auch mit dem Auftreten von temporären Mulden rechnen. Hierbei werden flache Mulden infolge der thermischen Schwankungen besonders häufig sein. Platzwechsel treten nunmehr auch auf durch Sprünge zwischen stationären und solchen temporären Mulden. Die Berechnung führt dabei auf eine Verteilungsfunktion

$$G(\tau) \sim \frac{\text{const}}{\tau},$$

die man tatsächlich weitab von Hauptdispersionsstellen sehr häufig findet. Es dürfte kein Zufall sein, daß sich diese Verteilungsfunktion z. B. auch für Kautschuk im Bereich guter Kautschukelastizität aus Versuchen von Brenschede (11) ergibt. Diese von Garton sehr allgemein durchgeführten Überlegungen, die davon ausgingen, daß man mit einem Debye-Mechanismus nie einen frequenzunabhängigen Verlauf von A'' erklären kann — dieser muß weitab von den Dispersionsstellen entweder proportional ω oder proportional $1/\omega$ sein — wurden für organische polare Dielektrika schon vorher von Holzmüller (12) in gewisser Hinsicht wenigstens angeschnitten. Sie besagen, daß die heutige Theorie des Platzwechsels — wie sie in der reaction rate theory impliziert ist — zu starke Vereinfachungen enthält. Die Fluktuation der Potentialmulden in einem Material verläuft vergleichbar schnell mit den Platzwechselzeiten selbst. Diese Schwierigkeiten gehören jedoch in das spätere Referat über Platzwechselmechanismen.

Literatur

1) z. B. Würstlin, F., Kolloid-Z. **110**, 71 (1948).
2) Kramers, H. A., Atti Congr. dei Fisici, 545 (Como 1927).
3) Cole, H., J. chem. Phys. **6**, 385 (1938).
4) Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Ergeb. d. exakt. Naturwiss. Bd. 25, S. 384 (1951).
5) z. B. diel. Messungen von P. O. Schupp, Wiss. Veröff. Siemens **19**, 1 (1938), mechanischer Fall: R. Ecker, Vortrag auf der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft Mai 1953 in Goslar.
6) Kubat, J., Kolloid-Z. **129**, 73 (1952).
7) Wagner, K.W., Arch. Elektrotechn. **2**, 371 (1914).
8) Gevers, M., Philips Res. Rep. **1**, 197, 279, 361, 447 (1936).
9) Hackel, W., Physik-Z. **37**, 160 (1936). Ann. Physik **29**, 63 (1937). Physik-Z. **38**, 195 (1937).
10) Garton, C. G., Trans. Faraday Soc. **42A**, 56 (1947).
11) Brenschede, W., Kolloid-Z. **104**, 1 (1943).
12) Holzmüller, W., Physik-Z. **41**, 499 (1940).

Zusammenfassung:

Im ersten Teil wird diskutiert, welche Aussagen aus der Frequenzdispersion und welche aus der Temperaturdispersion gewinnbar sind. Es zeigt sich, daß außer in dem Fall einer strengen einheitlichen Dispersion gemäß Debye sämtliche möglichen Aussagen nur aus der Messung von beiden Abhängigkeiten geschlossen werden können.

Der zweite Teil diskutiert die physikalischen Voraussetzungen der Superponierbarkeit und die Empfindlichkeit der Meßkurven auf verschiedene Verteilungsfunktionen.

Diskussion

Diskussionsleiter: B. Gross

Mit 5 Abbildungen

B. Gross (Rio de Janeiro). Die Diskussion sollte möglichst folgende Punkte nacheinander behandeln:
1. Bedeutung der Temperaturfunktion
2. Bedeutung des Superpositionsprinzips
3. Die Bedeutung der Unmöglichkeit der spektralen Analyse.

J. Volger (Eindhoven). Zur Frage: Temperaturvariation-Frequenzvariation möchte ich folgendes sagen: wenn man bei variierter Temperatur mißt, dann mißt man meist nur bei bestimmten Frequenzen, die gerade zur Verfügung stehen. Man kann dann einen falschen Eindruck vom Verhalten des Systems bekommen. Dies kann nicht passieren, wenn man auch die Frequenzen variiert. Es kann doch sein, daß man zur Feststellung einer Relaxationserscheinung bei festgehaltener Frequenz eine so hohe Temperatur benötigen würde, daß die Substanz schon schmilzt oder andere Veränderungen zeigt. Z. B. ergibt ein Glas, mit Frequenzen von 1/10 bis 100 Hz und bei Temperaturen von etwa 150° C untersucht, sehr interessante Dispersionserscheinungen, die man im Frequenzbereich von 1 kHz bis zu 1 MHz und dann bei höheren Temperaturen nur schwer oder garnicht finden würde.

P. Henninger (Karlsruhe). Ob sich eine ganze Gruppe einstellt oder nur Teile des Moleküls, ist eine besonders interessante Frage bei Systemen mit mehreren Drehungsmöglichkeiten. Ein charakteristisches Beispiel ist eine Zellulose mit ihren beiden Hydroxyl-

gruppen, sowie der Hydroxylgruppe in der CH_2OH-Gruppe. Berechnungen gaben uns bisher keine Auskunft über die Verteilung der Relaxationszeiten, doch erlauben sie uns durch Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Dipolmoment eine Aussage über die Größe der Einstellungsbehinderung. Es gibt hierüber auch Arbeiten von Amerikanern, besonders von Eyring, die relativ früh begonnen wurden, von denen mir jedoch nicht bekannt ist, daß sie in den letzten Jahren weiter fortgeführt wurden.

Weiter darf ich noch bemerken, daß die Erklärung eines konstanten Verlustwinkels über ein großes Frequenzband nicht ganz einfach ist. Man muß wohl annehmen, daß man eine ganze Reihe von Potentialtöpfen hat, für die man eine geeignete Tiefenverteilung annehmen muß. Das gilt besonders für den in vielen Fällen frequenzunabhängigen Verlustwinkel von einigen Kohlenwasserstoffen und keramischen Stoffen.

M. Magat (Paris). Wenn man sich die Abb. 2 (S. 136) für Terylen (Ref. Würstlin) ansieht, dann erkennt man am ehesten, wie gefährlich es ist, bei einer einzigen Frequenz als Funktion der Temperatur zu messen. Ich möchte nicht eine Erklärung für eine isolierte Frequenz- oder Temperaturkurve wagen. Bei verschiedenen Frequenzen zeigt sich nur ein einziges Maximum in der Temperaturkurve, bei anderen zwei Maxima, bei wieder anderen Frequenzen drei Maxima. Mit anderen Worten, die Kurven sehen ganz verschieden aus, und die Erklärungen würden sehr unterschiedlich sein, wenn man nur bei einer Frequenz gemessen hätte. Es ist also sehr gefährlich, auf Grund einer einzelnen Kurve den Versuch zu interpretieren.

K. Wolf (Ludwigshafen). Nachdem sich nun so viele Befürworter der Frequenzabhängigkeitsmessungen gefunden haben, muß ich etwas zu Gunsten der Temperaturabhängigkeit sagen. Es ist selbstverständlich, daß man bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen messen muß. Will man aber die Einzelkurve an sich deuten, insbesondere, will man direkt aus dem Versuchsergebnis eine Beziehung zu dem molekularen Geschehen ziehen, dann ist es m. E. doch anschaulich, wenn man von der sehr einfachen Vorstellung ausgeht, hier taut der eine Zusammenhaltsmechanismus auf, dort der andere. Wenn man insbesondere die Konstitution variiert, dann bekommt man, wie ich hoffe, in meinem Ref. noch zeigen zu können, doch recht rasch anschauliche Begriffe von dem, was offenbar passiert. Bei verschiedenen Frequenzen passiert natürlich Verschiedenes. Im wesentlichen wird aber vor allem das eintreten, daß bei höheren Frequenzen alles schneller abläuft, einiges davon so schnell, daß bestimmte Mechanismen nicht mehr wahrgenommen werden können. Umgekehrt treten bei hohen Frequenzen neue Dispersionen auf. Auch ist das experimentelle Auflösungsvermögen bei hohen Frequenzen besser. Aber auch wenn man bei langsamen Frequenzen die Temperaturkurven aufnimmt, kann man, glaube ich, doch recht Anschauliches über das molekulare Geschehen unmittelbar aussagen, ohne Modelle und sonstige Vorstellungen zu Hilfe zu nehmen. Das ist doch wohl ein Pluspunkt für diese Art der Messung und Aufzeichnung.

P. Brauer (Mosbach). Ich möchte Herrn Wolf sekundieren. Es kommt ganz darauf an, was man vor allem erkennen will. Wenn man die Temperatur ändert, bekommt man rasch eine Übersicht über die verschiedenen Aktivierungsenergien. Und man bekommt, wenn man die Temperatur genügend weit ändert, alle Prozesse mit allen möglichen Aktivierungsenergien in die Beobachtung hinein. Wenn man natürlich Details in einem der bestimmten Mechanismen wissen will, z. B. die Art der Verschmierung der Relaxationszeit (Aktivierungsenergien) am Schmelzpunkt, dann würde man besser eine bestimmte Temperatur wählen und die Frequenz variieren.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Fragestellung, die jetzt hier diskutiert wird, geht stark in die Richtung: Temperaturvariation oder Frequenzvariation. Dies scheint mir eben nicht sinnvoll zu sein (s. mein Ref. und die vorstehende Bem. von Brauer). Ich gehöre zu denjenigen, die schon sehr früh betont haben, daß zwar die Frequenzkurven allein zur Spektralanalyse geeignet sind, nicht die Temperaturkurven. Doch ist sicher, — und ich glaube dies auch genügend betont zu haben, früher und in meinem Referat — daß man die Flächen über T und ω untersuchen muß, um alle Aussagen zu gewinnen. Mir scheint dabei jedoch bemerkenswert, daß man hinsichtlich der Experimente und zur Erleichterung der Messung sich einer Tatsache bedienen kann: Es bedarf bekanntlich eines recht erheblichen experimentellen Aufwandes, um ein Frequenzspektrum genügend dicht über die vielen Zehnerpotenzen hinweg mit Meßpunkten zu belegen. Temperaturkurven sind viel „komprimierter", und beim Aufheizen ist fast von selbst die Messung mit dichtem Abstand möglich. Die Temperaturkurven erweisen sich praktisch in allen Fällen als recht stetig. Es ist also nicht zu erwarten, daß die Frequenzkurven ausgesprochene Minima und Maxima mit dichten Details aufweisen; denn dann müßte man dies auch an den Temperaturkurven finden. Um also eine gute Definition der Fläche über T und zu haben genügt es, die leichter mit dichter Punktfolge meßbaren Temperaturkurven in größeren Frequenzabständen zu ermitteln.

H. Oberst (Braunschweig). In der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt haben wir die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der dynamischen Elastizitätsmoduln verschiedener Stoffe untersucht. Ein Beispiel, das mir zur Illustration der Bemerkungen der Herren Magat und Müller geeignet zu sein scheint, sind an einem Hartgummi gemessene Kurvenscharen. Herr Becker könnte dieses Kurvenbild etwas näher erläutern. Hartgummi ist zwar ein etwas heikles Material, weil z. B. beim Aufheizen Nachvulkanisationen den Stoff verändern können; doch liest man aus den Kurven ein Verhalten ab, das auch ähnlich bei anderen Materialien beobachtet wird.

Becker (Braunschweig). Abb. 1 gibt die Temperaturkurven des Elastizitätsmoduls E und des zugehörigen Verlustfaktors η, der analog dem $tg\delta$ im Falle dielektrischer Verluste definiert ist, an einem Hartgummi. Die im Diagramm eingetragenen Punkte wurden bei verschiedenen konstanten Temperaturen gemessenen Frequenzkurven entnommen. Für drei verschiedene Frequenzen (50, 500, 5000 Hz) ergeben sich, wie das Bild zeigt, sehr unterschiedliche Kurvenverläufe der Temperaturrelaxation.

R. Feldtkeller (Stuttgart). (Mit 1 Abb.). Ich möchte mich noch einmal laut darüber wundern dürfen, daß hier immer nur die Ortskurven des komplexen Elastizitätsmoduls und die komplexen Dielektrizitätskonstanten diskutiert werden, aber nicht auch die Ortskurven ihrer Kehrwerte. Ich möchte empfehlen, auch dies einmal zu tun. Wir haben beim Ferromagnetismus die Erfahrung gemacht, daß man den Temperaturgang der komplexen Permeabilität und ihres Kehrwertes braucht, um die verschiedenen Relaxationserscheinungen richtig zu trennen. Ich vermute, daß etwas Ähnliches auch bei den Relaxationserscheinungen des Elastizitätsmoduls und der Dielektrizitätskonstanten der Fall ist.

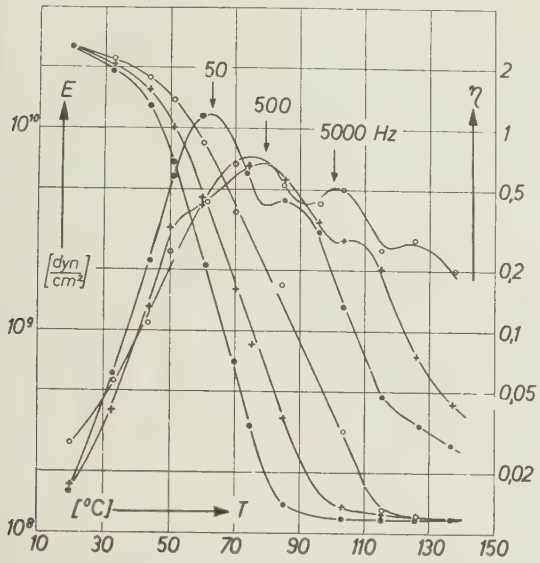


Abb. 1. Elastizitätsmodul und Verlustfaktor an Hartgummi

B. Gross (Rio de Janeiro). Ich möchte hierzu bemerken, daß in der Theorie der viskoelastischen Relaxation diese Kehrwerte unter dem Namen „Nachgiebigkeit" (englisch: compliance) vielfach verwendet werden. Grundsätzlich neue und wesentliche Ergebnisse, die man nicht auch durch die Betrachtungen des Elastizitätsmoduls erhält, finden sich hierbei jedoch nicht.

P. Henninger (Karlsruhe). Wir haben es im elektrischen Fall bei unpolaren Molekülen mit einer bekanntlich sehr geringfügigen Deformation der Elektronenhülle zu tun (Verhältnis der Deformation zum Durchmesser im Feld von etwa 1 V/cm in der Größenordnung 10^{-7}). Beim Ferromagnetismus dagegen haben wir es mit einem Einstellungsmechanismus zu tun, d. h. mit der Auslenkung von Kreiseln. Wenn man das berücksichtigt, kommt man zu einer verschiedenen Auffassung für die beiden Verlustwinkelmechanismen. Dementsprechend sind die Verlustwinkelkurven auch in der Form verschieden. Ich glaube also, man solite die reine Analogie nicht so weit treiben, daß man etwas physikalisch Verschiedenes, nämlich die praktisch trägheitsfreie Deformation einer Elektronenwolke, und etwas Trägheitsbehaftetes, nämlich die Auslenkung von Kreiselspins in ganzen Bezirken miteinander allzusehr parallelisiert. Ich werde dies demnächst in einer Arbeit noch im einzelnen darlegen.

H. Oberst (Braunschweig). Wir wählen in alter Gewohnheit den Elastizitätsmodul E und den Verlustfaktor η als Meßgrößen, durch die der dynamische Elastizitätsmodul $E^*=E\,(1+j\eta)$ bestimmt ist. Der Verlustfaktor, der dem $tg\delta$ im dielektrischen Falle entspricht, ist für uns die gegebene Meßgröße, weil wir in den am häufigsten vorkommenden Fällen mittelgroßer innerer Energieverluste in den Materialien die relativen Halbwertsbreiten von Resonanzkurven messen, die unmittelbar gleich η sind. Dies ist zugleich auch ein Beitrag zu der von Herrn Casimir gestern angeschnittenen Frage, ob man als Maß für die Verluste den Winkel δ oder $tg\delta$ wählen soll (S. 45). Bei der Diskussion der Meßergebnisse kann man natürlich an Stelle von δ auch den Imaginärteil $E''=\eta E$ des dynamischen Elastizitätsmoduls als Funktion von Frequenz und Temperatur betrachten oder, wenn es zweckmäßig erscheint, die „compliance", den Kehrwert von E^*, einführen.

W. Heywang (Karlsruhe). Eine Analogie zu der von Herrn Feldtkeller vorgeschlagenen Diskussion des Kehrwertes von μ tritt im dielektrischen Fall auf. Solange die Dielektrizitätskonstante klein ist, ist die DK das Primäre, und es ist einAuftragen des Linearwertes vorzuziehen. Bei ε-Werten der Größenordnung 1 000, wie sie bei den Ferroelektrika auftreten, drängt sich hingegen der Kehrwert in den Vordergrund, so daß seine Diskussion meist vorzuziehen ist.

M. Magat (Paris). Ich wollte auf einen sehr gefährlichen Ausdruck aufmerksam machen, nämlich „Auftauen bei niedrigen Frequenzen". Wenn man bei einer einzigen Frequenz mißt, dann ist aus diesen Messungen garnichts zu entnehmen. Es bedeutet einfach, daß für bestimmte Temperaturen die Geschwindigkeit des Vorganges in die Größenordnung der Frequenz, bei der man mißt, fällt und nichts anderes und hat daher keine absolute physikalische Bedeutung. Wenn der Mechanismus eine Frequenzverschiebung mit der Temperatur zeigt, so heißt das einfach, daß wir zu einer anderen Zeitskala übergegangen sind. Das ist alles. Ein neuer Mechanismus tritt auf — also „taut" tatsächlich auf — bei Temperaturen, die, für die bisher bekannten Fälle jedenfalls, den thermodynamischen Umwandlungen 1. und 2. Ordnung entsprechen. Die Art, wie dieses Auftauen vor sich geht, kann eventuell dazu benutzt werden, um zu entscheiden, ob es sich um eine Umwandlung erster oder zweiter Ordnung handelt.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ich möchte noch betonen, daß die Relaxationszeit gar nicht immer durch exponentielle Funktion der reziproken Temperatur dargestellt werden kann; besonders bei magnetischen und elektrischen Vorgängen, z. B. bei der paramagnetischen Relaxation, kann man die experimentellen Ergebnisse gar nicht durch eine Aktivierungsenergie darstellen. Bei tiefen Temperaturen ist es dagegen so, daß die Zeit zu einer nicht sehr hohen Potenz der Temperatur proportional geht, sagen wir T^2. Man kann sich das so vorstellen, daß es sich dort um eine Art Wärmeleitung handelt, also um einen Energieaustausch zwischen Spinsystem und Kristallgitter. Man erwartet also Vorgänge, die mehr Ähnlichkeit zu Leitungserscheinungen haben. Das ist auch der Fall, es kommt ein Potenzgesetz heraus. Das kann natürlich bei diesen Vorgängen hier auch sehr gut auftreten, und ich halte es für nützlich, darauf zu achten, daß gar kein allgemeines Gesetz existiert, obwohl es auch eine ganze Gruppe von Relaxationserscheinungen gibt, die einer Aktivierungsenergie entsprechen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Wie in meinem Ref. auf S. 80 zu ersehen ist, habe ich gesagt, daß man den Zusammenhang von τ und T kennen muß, will man Temperatur-Dispersionen diskutieren. Ich habe die Diskussion nur für den Fall des aktivierten Prozesses gebracht. Bei anderem funktionalem Zusammenhang $\tau = f(T)$ sähe die Diskussion natürlich völlig anders aus.

A. J. Staverman (Delft). Ich halte es für die beste Art, ein Material zu beschreiben, wie es auch Hoff und Mitarbeiter (Welwyn) tun. Man entwirft eine Art

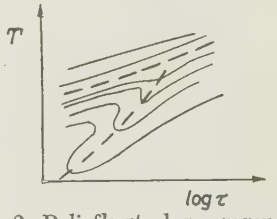


Abb. 2. Reliefkarte $\log\tau$ gegen T

Reliefkarte von log τ, Temperatur oder $1/T$. Es gibt da einen oder mehrere Bergrücken, die etwa beim Methamethakrylat wie vorstehende Abb. 2 aussehen. Man erkennt dann sofort alles, nämlich wie schon Herr Magat betont hat, daß es Frequenzen gibt, bei denen man zwei, und solche, bei denen man nur ein Maximum hat, und daß man bestimmt nicht nur mit Temperaturvariation, aber auch nicht nur mit Frequenzvariation auskommen kann, man muß beides zugleich messen. Und schließlich haben wir noch eine dritte Variationsmöglichkeit, nämlich die chemische. Sie wird vielleicht als einzige tatsächlich Auskunft geben können über die Ursache von Maxima bei tiefen Frequenzen. Ich möchte hier ausdrücklich betonen, daß nur Temperatur- und Frequenzvariation sichere Aussagen ermöglichen, alles andere ist nur eine Arbeitsersparnis.

E. Jenckel (Aachen). ZurTemperaturvariation weise ich darauf hin, daß im Glase unterhalb der Einfriertemperaturen ein kleiner Temperaturkoeffizient für denselben Mechanismus besteht, der oberhalb der Einfriertemperatur einen großen hat.

H. Oberst (Braunschweig). Im Falle der mechanischen Dispersion darf man vielleicht hoffen, daß eine verhältnismäßig sichere Bestimmung der Relaxations- oder Retardationsspektren durch Analyse gemessener Frequenzkurven der Real- und Imaginärteile der dynamischen Moduln zu erreichen sein wird. Denn es ist nicht schwer, alle vorkommenden Verlustfaktoren, auch die kleinsten, exakt zu messen. Herr Müller hat bei seinen Ausführungen wohl in erster Linie an den dielektrischen Fall gedacht, in dem es vielleicht schwerer ist, kleine Verlustwinkel zu bestimmen.
Man kann ohne weiteres noch mechanische Verlustfaktoren der Größenordnung 10^{-5} sicher messen, z. B. für Biege- oder Torsionsschwingungen, wie es Herr Kneser getan hat*), an stabförmigen Proben, deren Eigenschwingungen untersucht werden. Man mißt die Abklingzeiten, die mit abnehmender Dämpfung größer und dadurch genauer meßbar werden. Im Bereich mittlerer Dämpfungen stehen die bekannten Resonanzmethoden zur Verfügung. Bei großen Dämpfungen, also Dekrementen oder Verlustfaktoren von der Größenordnung 1 ist es zweckmäßig, fortschreitende Wellen auf streifenförmigen Meßproben zu untersuchen. Die Welle ist in einem solchen Falle so stark gedämpft, daß die am Streifenende reflektierte Welle nicht mehr wesentlich stört, und man gewinnt leicht den Absorptionskoeffizienten aus der Amplitudenabnahme längs des Streifens. Es besteht so die Hoffnung, daß die Flächen, die beispielsweise den Imaginärteil E'' des dynamischen Elastizitätsmoduls über T und ω darstellen, in allen Einzelheiten bestimmt werden können, daß man also insbesondere sowohl die Gipfel als auch die Täler und die flachen Ausläufer der „Gebirge" genau wird festlegen können.

F. H. Müller (Marburg/L.). Auf die kleinen Verlustwinkel, gerade im Anschluß an die Bemerkung von Herrn Oberst, und an den letzten Teil einer früheren Bemerkung von Herrn Henninger, möchte ich hier nochmals kurz zurückkommen, da mir dies einer der Ansatzpunkte für neue Überlegungen zu sein scheint. Weit ab von einer Dispersionsstelle muß nach der Debye-Funktion der Verlust proportional ω oder $1/\omega$ sein. Es ist offensichtlich nicht leicht, einen konstanten Verlustwinkel zu erklären. Die zugehörige Verteilungsfunktion ist logarithmisch. Das Interessante an den Gartonschen Rechnungen ist nun, daß Garton (Zit. im Ref.) gerade diese Verteilungsfunktion erhält, wenn er in bestimmter Weise die Wärmebewegung mit berücksichtigt. Hierzu nimmt er an, daß 1. permanente Kuhlen existieren, die völlig einheitlich sein können. Diese bestimmen dann eine normale Dispersionsstelle Debyescher Art. Sind sie etwas uneinheitlich, ergibt sich eine Verschmierung. Der Verlustfaktor weit von der Dispersionsstelle würde z. B. proportional ω verlaufen. Nun nimmt er 2. hinzu, daß in dem Potentialgebirge durch die Wärmebewegung dauernd Einbuchtungen, temporäre Mulden auftreten. Deren Existenzzeit ist um so kürzer, je flacher diese sind. Sie sind aber auch um so häufiger, je flacher sie sind. Für die Häufigkeit wird mit einem Boltzmann-Faktor gerechnet $e^{-w/kT}$, wobei w die Tiefe ist. Diese beiden Annahmen reichen aus, um genau das logarithmische Verteilungsgesetz zu erhalten. Diese für dielektrische Verluste gültige Betrachtung läßt sich auch auf mechanische Verluste anwenden, z. B. auf die mechanischen Verluste bei Kautschuk weitab von den eigentlichen Relaxationsgrenzen.*)

Die Variation des konstanten Verlustes mit der Temperatur gestattet die Berechnung der Tiefe der permanenten Kuhlen. Dielektrische Messungen genügender Genauigkeit für die Temperaturabhängigkeit der kleinen konstanten Verluste sind kaum zu erzielen. Vielleicht ließe sich gemäß der Bemerkung von Herrn Oberst diese letzte Gartonsche Folgerung am mechanischen Verhalten prüfen.

Doch muß ich daran erinnern, daß Verluste weitab vom eigentlichen Relaxationsgebiet in ihrem Frequenzgang empfindlich von der Verteilung (Verschmierung) abhängen.**)

Jr. M. Gevers (Eindhoven). Ich möchte auf einige Resultate der Theorie von Du Pré und Gevers hinweisen.***)

In dieser Theorie haben wir angenommen, daß eine Verteilung der Relaxationszeiten durch eine Verteilung der Aktivierungsenergien zustandekommt und nicht durch eine Verteilung der τ_0. Die Relaxationszeiten sind mit den Aktivierungsenergien verknüpft durch die Relation: $\tau = \tau_0 e^{q/kT}$.

Ist die Verteilung $G(q)$ der Größen q genügend breit, dann kann man zeigen, daß

$$\frac{tg\,\delta}{T} = \frac{2\pi^2}{\varepsilon'} k N G(q_0) \varkappa(q_0) \qquad [1]$$

wird.

Hierin ist $G(q_0)$ die Anzahl, $\varkappa(q_0)$ die Suszeptibilität der relaxierenden Partikel (Dipole, halbleitende Gebiete, Ionen usw.), die eine Aktivierungsenergie gemäß

$$q_0 = -kT \ln \omega\tau_0 \qquad [2]$$

besitzen.

Hieraus folgt, daß $\frac{tg\,\delta}{T}$ eine Funktion von $T \ln \omega\,\tau_0$ ist, und daß man τ_0 bestimmen kann, wenn man eine $tg\delta$-Kurve als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Frequenz und als Funktion der Frequenz bei einer konstanten Temperatur mißt. Durch Aufeinanderlegen dieser Kurven und Ausmessung der Skala kann man die Werte von τ_0 berechnen.

Ein zweites Resultat der Theorie ist das Folgende: Unter einer gewissen Voraussetzung gibt die $tg\delta$-TKurve

*) H. O. Kneser und K. Voelz, Ann. d. Phys. 6. Folge, **11**, 377 (1953).

*) F. H. Müller, Kolloid-Z. **122**, 109 (1951).

**) (s. Ref. Müller: Abb. 13.)

***) M. Gevers. The Relation between the Power Factor and the Temperature Coefficient of the Dielectric Constant of Solid Dielectrics, Part III: Philips Re. Rep. **1**, 279—313 (1946).

direkt ein Maß für die Verteilungsfunktion $G(q)$ der Aktivierungsenergien, woraus man mit Hilfe des berechneten Wertes von τ_0 das Spektrum der Relaxationszeiten bestimmen kann.

Die besagte Voraussetzung ist, daß die Suszeptibilität umgekehrt proportional der Aktivierungsenergie wird. Dies folgt aus der erweiterten Debye-Theorie betreffs der Rotationsbehinderung bei Quasikristallstruktur (Gläser usw.).

Setzt man in [1] $\varkappa(q_0) = \frac{\text{konst.}}{q_0} - \frac{\text{konst.}}{kT\ ln\ \omega\tau_0}$, dann bekommt man bei konstanter Frequenz:

$$tg\delta \text{ proportional } G\ (q_0).$$

Im allgemeinen Fall, bei dem man z. B. auch eine Verteilung der τ_0 hat oder die Voraussetzungen der erweiterten Debyeschen Theorie nicht erfüllt sind, müssen für die Bestimmungen der Verteilungskurve der Relaxationszeiten verschiedene Temperatur- und Frequenzkurven zur Verfügung stehen.

W. Heywang (Karlsruhe). (Mit 2 Abb.). Auch bei den Ferroelektrika ist eine Diskussion der Aktivierungsenergie aus der Temperaturkurve allein meist unsinnig; denn sie ist selbst stark temperaturabhängig. Dies führt sogar so weit, daß gewisse Relaxationsmechanismen nur in einem engen Temperaturbereich auftreten (bei $BaTiO_3$ etwa 20°, bei anderen Stoffen etwa 100°), der durch kritische Punkte begrenzt ist, an denen die Aktivierungsenergie verschwindet. Die Verhältnisse entsprechen dabei im Feldstärke-,Polarisations-Temperaturdiagramm den bekannten des van der Waalsschen Gases im p-v-T-Diagramm.

(schriftlich nachträglich): Die bei $BaTiO_3$ und verwandten Substanzen erfolgenden Gitterumwandlungen rühren fast ausschließlich vom elektrischen Energieanteil her und sind mit Entstehung bzw. Umorientierung der permanenten Polarisation verknüpft. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit einer thermodynamischen Behandlung im Feldstärke-Polarisation-Temperatur-Diagramm, wobei Druck und Volumen infolge der elektrostriktiven Koppelung als weitere Parameter auftreten. Dies ermöglicht weitgehende Schlüsse über Gleichgewicht und Umwandlungsmechanismus in einem Eindomänenkristall*)

Beim Übergang zum Mehrdomänen-Einkristall bzw. zu polykristallinem Material ergeben sich schon bei der Bestimmung der Gleichgewichtslage erhebliche Schwierigkeiten. Denn es erfolgt eine Einstellung auf ein Minimum von gesamter elektrischer Polarisationsenergie und innerer mechanischer Verspannungsenergie. Noch viel komplizierter werden daher die Vorgänge beim Einstellen des Gleichgewichts ohne, bzw. mit Feld. Und eine Bearbeitung dieses Gebietes erschiene wenig aussichtsreich, wenn nicht das gesamte dielektrische Verhalten über den Ablauf der Einzelprozesse Auskunft gäbe.

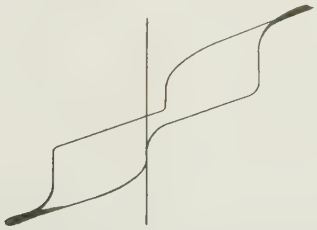


Abb. 3. Hystereseschleife für $BaTi\ O_3$ Einkristalle in der Nähe der Umwandlungstemperatur

*) Devonshire, A., PhilMag. **40**, 1040 (1949) und **42**, 1065 (1951).
Känzig und Maikoff, Helv.Phys.Acta **24**,243 (1951).

Als Beispiel sei hierzu das Hystereseverhalten angeführt. Bei $BaTiO_3$-Einkristallen tritt in der Nähe der Umwandlungstemperatur an Stelle der gewöhnlichen Hystereseschleife eine eingezogene Schleife auf (Abb. 3), die zeigt, daß die 180°-Umpolarisation über einen — in diesem Fall unpolarisierten — Zwischenzustand führt**). Auch beim polykristallinen Material werden solche eingezogenen Hystereseschleifen beobachtet, die jedoch großenteils nach längerer Belastung in gewöhnliche übergehen (Abb. 4). Man kann damit direkt auf die Geschwindigkeit des Auf- und Abbaues des Zwischenzustandes schließen.

Eine Erweiterung dieser elektrischen Untersuchungsmethoden ergibt sich durch Messung der DK in Abhängigkeit von einem überlagerten Feld. Dieses bewirkt einen Umbau des inneren Gleichgewichts, der durch die DK-Änderung messend verfolgt wird. Hierbei treten unterschiedlichste Relaxationseffekte und -Zeiten auf, die teils auf einfachen Umklappvorgängen beruhen, teils kooperativen Effekten zugeordnet werden können. Eine Zusammenstellung dieser Untersuchungen ist in Vorbereitung.

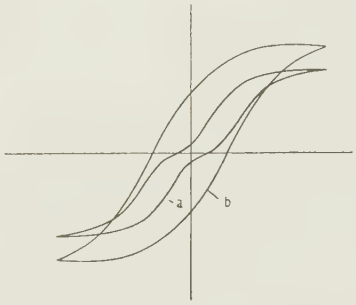


Abb. 4. Desgleichen für polykristallines Material. Bei längerer Belastung folgt Übergang zu normaler Hystereseschleife (b)

J. H. van Santen (Eindhoven). Es ist oben gesagt, daß wir es im magnetischen Fall mit Kreiseln zu tun haben und daß es deshalb verknüpft sei, mit dem Kehrwert der Permeabilität zu arbeiten. Es scheint mir im ferroelektrischen Fall, wo meistens Kreisel keine Rolle spielen, ebenso vernünftig, mit dem Kehrwert der Dielektrizität zu arbeiten. Das ist doch eine gewisse Schwierigkeit; vielleicht könnte das erklärt werden, indem in beiden Fällen Wandverschiebungen auftreten.

P. Henninger (Karlsruhe). Ich sagte Folgendes: bei den organischen Dielekticis haben wir es im wesentlichen mit einer elektronischen Polarisation zu tun, dazu mit einigen Prozent Atompolarisation. Dazu kommt die Dipol-Polarisation. Wenn wir im wesentlichen mit dem Wert ε arbeiten, und nicht mit $1/\varepsilon$, so sehe ich den Grund darin, daß die Deformation der Elektronenhülle bis zu den optischen Frequenzen praktisch trägheitslos ist. Im ferromagnetischen Fall dagegen haben wir es mit Kreiseln zu tun, wobei diese unter dem Feldeinfluß zu präzessieren beginnen, man also eine kritische Frequenz bekommt. Hier haben wir es immer mit Trägheitserscheinungen zu tun, die einen Verlustmechanismus hervorbringen. Die von Herrn Feldtkeller vorgeschlagene Form der Darstellung $(1/\mu)$ scheint mir für derartige Fälle durchaus angepaßt zu sein. Dagegen

) Merz, W. J., Phys. Rev. **76, 1221 (1949).
Heywang, W., Siemens-Entw.-Ber. **15**, 87 (1952).
Merz, W. J., Phys. Rev. **91**, 513 (1953).

sehe ich bei den organischen Dielektriken, bei denen die DK relativ niedrig liegt, die Form von ε als die zweckmäßigere an.

K. Wolf (Ludwigshafen). Ich glaube, es ist falsch, wenn man Temperatur- und Frequenz-Variation gegeneinander ausspielt. Man muß unbedingt beides messen. Man muß, wie Herr Staverman und Herr Müller gesagt haben, Realteil und Imaginärteil in beiden Abhängigkeiten, von Temperatur und Frequenz, messen. In dem Maße, wie man es experimentell beherrscht, wird man das auch tun. Man wird aber als erstes das messen, was experimentell am schnellsten und empfindlichsten ist, schon um zunächst eine gewisse Übersicht zu erreichen.

Ich möchte aber doch eine kleine Bemerkung zu Herrn Magats Bemerkung anfügen: Man sollte nicht von einer bestimmten Vorstellung ausgehend sagen, daß ein Vorgang, der in der Natur tatsächlich messend verfolgt werden kann, wie z. B. das Auftauen (oder das Einfrieren) bei einer bestimmten Versuchszeit, gar nichts besagt. Er besagt alles das, was die Natur wirklich unter diesen Bedingungen tut. Wenn man dann noch die Versuchszeiten bzw. die Frequenzen und vor allem aber auch die Konstitution der zu untersuchenden Stoffe variiert, so ergibt sich schließlich ein vollständiges Bild der Gesamterscheinungen.

M. Kornetzki (Karlsruhe). Noch eine Bemerkung von der Seite der ferromagnetischen Stoffe aus. Will man über den Mechanismus einer Resonanz oder Relaxation etwas aussagen, indem man eine Messung weit entfernt von der Resonanzlinie oder von $1/\tau$ ausführt, so besteht die große Gefahr, daß man sich bereits einer anderen Resonanz oder Relaxation nähert. Wir haben das bei Ferriten versucht, wo bei hohen Frequenzen die gyromagnetischen Effekte vorliegen. Mißt man nun bei tieferen Frequenzen den Anstieg des Verlustfaktors und will man daraus einen Schluß auf die Verteilungsfunktion der gyromagnetischen Effekte ziehen, so muß man berücksichtigen, daß bei diesen tiefen Frequenzen bereits die üblichen ferromagnetischen Nachwirkungseffekte hervortreten, die ihrerseits schon wieder einen frequenzabhängigen Verlustfaktor ergeben. Etwas Ähnliches wiederholt sich bei höheren Frequenzen. Schlüsse aus Messungen, die in großer Entfernung von der Resonanz durchgeführt werden, sind daher gefährlich.

F. H. Müller (Marburg/L.). (Nachträglich schriftlich): Bei dielektrischen Untersuchungen, insbesondere von M. Wien und Mitarbeitern in den Jahren 1935—1937 liegen folgende Erfahruugen vor: Die Relaxationszeiten, ermittelt aus kalorischen Messungen im Meterwellenbereich, ergaben trotz hoher Meßgenauigkeiten Werte, die um 100% schwankten. Die Relaxationstelle lag dabei bei einigen cm. Eine von Hackel (Physik. Z. 38, 195 1937) gefundene Gesetzmäßigkeit erwies sich später als Folge der Tatsache, daß die Dispersion verschmiert war. Messungen weit ab von der Dispersionsstelle, aber in verschiedenen Entfernungen davon, ergeben immer dann unterschiedliche Relaxationszeiten, wenn kein einzelner Debye-Mechanismus, sondern ein Spektrum oder eine Verschmierung vorliegt und man aus den Meßpunkten eine Relaxationszeit so ausrechnet, als wäre eine einzige Relaxationsstelle vorhanden.

In diesen Fällen dürfte die sonst durchaus zu beachtende Gefahr, von der Herr Kornetzki eben sprach, die Aussagen nicht beeinflußt haben; denn bei den verwendeten Flüssigkeiten müßten Störungen durch Leitfähigkeitseffekte erst bei viel längeren Frequenzen kritisch werden. Man ist sicher, daß kein anderes Dispersionsintervall in der Nähe liegt.

B. Gross (Rio de Janeiro). In Bezug auf die Temperaturvariation möchte ich hier auf eine kleine Notiz von H. Stark (Nature **166**, 436, 1950) hinweisen. Üblicherweise wird das komplexe Kreisdiagramm ε' gegen ε'' mit ω als Parameter bei konstanter Temperatur aufgetragen. Stark hat nun in einem speziellen Fall, der aber möglicherweise verallgemeinerungsfähig ist, gezeigt, daß ein Colebogen auch erhalten wird, wenn man ε' gegen ε'' mit T als Parameter bei konstanter Frequenz aufträgt.

Hinsichtlich des Verlaufs der Frequenzdispersion scheint nun nach den Ausführungen von Herrn Sack ein steilerer Verlauf als der, welcher einer Funktion $(1+i\omega\tau)^{-1}$ entspricht, durchaus möglich zu sein. Es wäre interessant zu wissen, ob sich etwas derartiges experimentell hat feststellen lassen.

M. Kornetzki (Karlsruhe). Nochmals zum Colekreis. Das ist doch ein Kreisbogen, dessen Mittelpunkt im allgemeinen außerhalb der Achse liegt. Bei ferromagnetischen Stoffen sind die Bogen von der Art, wie sie uns Herr Feldtkeller gezeigt hat. Das sind aber Kurven, die sich nicht durch einen Kreisbogen approximieren lassen, sondern etwa den Verlauf von Ellipsen haben, die grundsätzlich senkrecht in die Achse einmünden. Gibt es einen physikalischen Mechanismus, der als Funktion der Frequenz streng rechnerisch einen solchen exzentrisch liegenden Kreis liefert, oder muß man sich immer darüber im klaren sein, daß diese Kreisdarstellung eine Annäherung an eine Ellipse ist?

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Tatsache, daß wir einen Kreis haben, dessen Mittelpunkt sich nach unten verlagert, schreibt eine ganz bestimmte, in diesem Falle symmetrische Verteilungsfunktion vor. In meinem Referat Abb. 12 sind die verschiedenen Verteilungsfunktionen zusammengestellt. Wenn man z. B. die Analysenmethoden von Fuoss und Kirkwood nimmt, dann ist die Verteilungsfunktion etwas anders als bei Cole und wieder anders, als wenn man die Wahrscheinlichkeitsverteilung nimmt, so wie es K. W. Wagner durchgeführt hat, bei der auch kein Kreis herauskommen würde.

Wenn also die Kurven elliptisch aussehen, bedeutet das eine etwas andere Verteilungsfunktion als die, die diesem Kreis entspricht. Der Kreis ist eine Vorschrift für die Verteilungsfunktion:

$$\frac{\Delta\varepsilon'}{\Delta\varepsilon_{max}} = \frac{1}{1+(i\,\omega\tau)^{\beta}} \text{ Cole}$$

$$\text{oder } \frac{1}{1+i(\omega\tau)^{\beta'}} \text{ (Fuoss-Kirkwood).}$$

Man kann deshalb nicht unbedingt erwarten, daß er streng erfüllt ist, und wird nicht überrascht sein, wenn z. B. „Ellipsen" oder Kurven, wie sie Herr Magat erwähnt, erscheinen. Das hängt vom Spektrum ab.

B. Gross (Rio de Janeiro). Von Cole und Mitarbeitern wurde neuerdings eine empirische Verteilungsfunktion veröffentlicht, welche einem solchen deformierten Kreis entspricht. Die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten ist hier gegeben*) durch

$$\frac{1}{(1+i\omega\tau)^{\beta}}$$

R. A. Sack (Liverpool). Zu der obenstehenden Formel von Fuoss und Kirkwood muß ich bemerken, daß sie nicht als die Fouriertransformierte einer reellen Nachwirkungsfunktion darstellbar ist. Infolgedessen erfüllen die reelle und die imaginäre Komponente nicht die Bedingungen von Kramers oder Kronig (S. 78

*) Davidson und Cole, J. Chem. Phys. 19, 484 (1951).

des Ref. von Müller), während in der Coleschen Formel diese Bedingungen erfüllt sind.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Fuoss-Kirkwoodsche Fassung ist so gewonnen, daß man mit der Transformation $x = ln\,\omega\tau$ zu Hyperbelfunktionen kommt, für die sich automatisch die Übertragung der Fourier-Analyse durchführen läßt.

R. A. Sack (Liverpool). Aus der Darstellung des komplexen Moduls als der Fouriertransformierten einer reellen Nachwirkungsfunktion ersieht man, daß er eine reelle Funktion von $(i\omega)$ sein muß; bei der Formel von Fuoss und Kirkwood ist dies nicht der Fall, und sie kann daher die Frequenzabhängigkeit nicht richtig wieder geben.

B. Gross (Rio de Janeiro). (Nachträglich schriftlich): Ich möchte Herrn Sack beipflichten. Die von Fuoss (J. Am. Chem. Soc. **63**, 2401, 1941) angegebene Formel (1)

$$\frac{1}{1+i\,(\omega\tau)^{\beta}}$$

genügt nicht der von Cole (J. Chem. Phys. **9**, 341, 1941) ausführlich diskutierten Bedingung, daß die Variablen ω und τ nur in der Verbindung $f(i\omega\tau)$ eingehen können. Sie kann also im Rahmen einer linearen Relaxationstheorie nicht auftreten. In Wahrheit ist aber bei allen praktischen Rechnungen niemals diese Funktion verwendet worden, nur im Imaginärteil, der sich bei Einführung der Variablen $x = ln\,\omega\tau$ als $1/\mathrm{Cosh}\,\beta x$ schreiben läßt. Das Problem, welche Funktion an Stelle von Gl. 1 zu setzen ist, d. h. also diejenige Funktion $f(i\omega\tau)$ aufzufinden, deren Imaginärteil $1/\mathrm{Cosh}\,\beta x$ ist, wurde neuerdings von Ross Macdonald (J. Chem. Phys. **20**, 1107, 1952) aufgegriffen und für rationale Werte von β gelöst.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Colesche Methode der Ausrechnung weiß ich im Augenblick nicht. Das Verständnis dafür, daß bald die eine, bald die andere Form eine bessere Näherung an die Experimente gibt (für schärfere Verteilungen Cole, bei starken Verschmierungen Fuoss-Kirkwood), ist offensichtlich auch anderen nicht leicht geworden.

H. Oberst (Braunschweig). In der bisherigen Diskussion wurde auf die Schwierigkeiten der Bestimmung von Aktivierungsenergien und Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten aus den Frequenz- und Temperaturkurven hingewiesen. Im Falle der mechanischen Dispersion kommt als zusätzliche Komplikation noch die Abhängigkeit von der Beanspruchungsart hinzu. So sehen die Relaxationsspektren bei fester Temperatur sehr verschieden aus, je nachdem, ob man Zug-Dehnungs-Schwingungen oder Longitudinalwellen, in denen die Querkontraktion behindert ist, untersucht. Herr Koppelmann könnte hierzu einige Meßergebnisse zeigen.

Koppelmann (Braunschweig). (Mit 1 Abb.). In der Abb. 5 ist die reziproke Temperatur des Verlustwinkelmaximums als Funktion des Logarithmus der Frequenz für verschiedene Beanspruchungsarten einer Probe aus weichgemachtem Polyvinylchlorid aufgetragen.

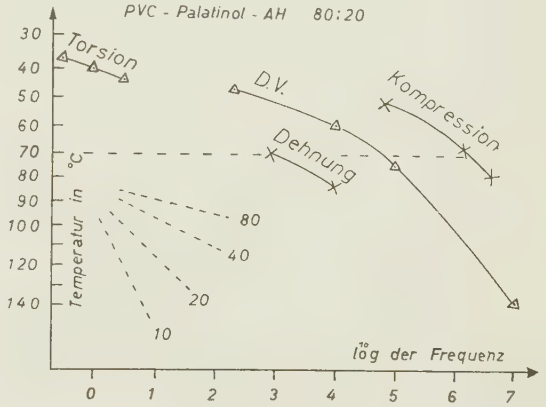


Abb. 5. Frequenz des Verlustwinkelmaximums gegen Temperatur für verschiedene Beanspruchungsart

Die Punkte für Torsionsbeanspruchung entsprechen Messungen von Wolf und Schmieder (1), die Punkte für dielektrische Verluste Messungen von Würstlin(2).

Die Kurven für Kompressions- und Dehnungsbeanspruchung entstammen eigenen vorläufigen Untersuchungen (Vortrag darüber auf der Physikertagung 1953 in Innsbruck).

Vergleicht man die zu einer festen Temperatur, z. B. 70° C, gehörigen Frequenzen der Verlustwinkelmaxima, so unterscheiden sich diese Frequenzen und damit die zugehörigen Relaxationszeiten um Zehnerpotenzen.

(1) Schmieder, H. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).

(2) s. K. Wolf, Vortrag, gehalten an der Gesamtarbeitstagung vom 13. September 1951 in Zürich.

Aus dem 2. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen

Von H. Krüger (Göttingen und Heidelberg)

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1953)

Vorbemerkung

Bei den Kernresonanzuntersuchungen, die zum Zwecke der Präzisionsmessungen von magnetischen Kerndipolmomenten und elektrischen Kernquadrupolmomenten in den letzten Jahren nach den Methoden von Purcell und Mitarbeitern (1) und von Bloch und Mitarbeitern (2) durchgeführt wurden, ergab sich zur Beschreibung der Größe und Breite der dabei auftretenden Absorptionseffekte die Notwendigkeit zur Einführung von Relaxationszeiten. Diese Relaxationszeiten befolgen gewisse Gesetzmäßigkeiten, deren Kenntnis und Beachtung bei der Durchführung der genannten Messungen unerläßlich sind. Man kann sie wie es Bloembergen, Purcell und Pound (3) gezeigt haben, in einen Zusammenhang mit den Bewegungen der Atome in der Substanz — fester Körper, Flüssig-

keit oder Gas —, in der man die betreffende Kernresonanz untersucht, bringen. Hierüber soll in diesem Referat berichtet werden. Um dies durchführen zu können, ist es erforderlich, zunächst im ersten Kapitel einen kurzen Abriß über die prinzipiellen Grundlagen der Kernresonanzerscheinungen zu geben. Dann folgt im zweiten Kapitel eine Darstellung der Bedeutung der Relaxationszeiten für die Kernresonanzversuche, und schließlich soll im dritten Kapitel versucht werden, ein Bild von den Elementarprozessen zu geben, das die Relaxationseffekte qualitativ zu deuten gestattet.

1. *Kapitel*

Allgemeine Grundlagen der Kernresonanzversuche

a) Magnetische Dipolübergänge für Atomkerne in homogenen Magnetfeldern

Ein Atomkern mit einem mechanischen Drehimpuls (Spin) I h/2π hat in einem homogenen Magnetfeld H_o infolge der Richtungsquantelung (2 I + 1) Energiezustände mit den Energiewerten

$$E_{m_I} = -m_I \frac{\mu_I}{I} H_o. \qquad [1]$$

Dabei bedeutet μ_I das magnetische Kerndipolmoment des betreffenden Atomkerns, und m_I ist die Komponente von I in der H_o-Richtung. Da m_I die Zahlen I, I—1, ... — I annehmen kann, sind die Energiewerte äquidistant, und der Abstand benachbarter Energiezustände beträgt

$$\Delta E = \frac{\mu_I}{I} H_o. \qquad [2]$$

Eine zusätzliche elektromagnetische Einstrahlung kann den Atomkern von dem einen in den anderen dieser Zustände bringen. Magnetische Dipolübergänge, hervorgerufen durch die magnetische Komponente der Einstrahlung senkrecht zu H_o, befolgen die Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$. Die Übergangsfrequenz

$$\nu_o = \mu_I H_o / Ih \qquad [3]$$

liegt in Feldern von etwa 10000 Oersted und für Kerne mit $\mu_I \approx 3$ Kernmagnetonen und I = 1/2 bei etwa 40.10^6/sec, d. h. im Radiokurzwellengebiet. In dem magnetischen Hochfrequenzfeld einer Spule lassen sich bei Resonanz solche Übergänge erzielen. Man orientiert die Spulenachse senkrecht zu H_o, andernfalls ist nur die zu H_o senkrechte Hochfrequenzkomponente wirksam.

Befinden sich nun in der dem Magnetfeld H_o ausgesetzten Substanz viele gleiche Atomkerne, so werden sich die einzelnen Kerne auf die verschiedenen m_I-Zustände verteilen. Das System der Kernspins steht in einem energetischen Kontakt mit den übrigen Energiespeichern in der Substanz, d. h. mit der Molekularbewegung, mit den Schwingungen usw., und so gilt für die Besetzungszahlen der m_I-Niveaus eine Boltzmann-Verteilung mit der Substanztemperatur. Der Quotient der Besetzungszahlen benachbarter m_I-Niveaus ist $\exp(-\Delta E/kT) = \exp(-h\nu_o/kT)$ und hat bei Zimmertemperatur mit den oben betrachteten Zahlenwerten den nahe an 1 gelegenen Wert von etwa $(1—10^{-5})$. Wie nach der Theorie des temperaturabhängigen Paramagnetismus erhält man eine magnetische Suszeptibilität

$$\chi_o = N \frac{\mu_I^2}{I^2} \frac{I(I+1)}{3kT} \qquad [4]$$

$$\text{mit } N = \frac{\text{Zahl der Atomkerne}}{\text{Substanzvolumen}}.$$

Die Zeit, die vergeht, bis sich nach dem Anlegen eines homogenen Feldes an eine nichtmagnetisierte Substanz diese thermische Gleichgewichtsmagnetisierung ausgebildet hat, hängt eng mit der Größe der Kopplung, den das Kernspinsystem mit den Molekularbewegungen hat, zusammen. Man setzt für die Magnetisierung bis zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung M_o die Zeitfunktion an

$$M(t) = M_o(1 - e^{-t/t_1}). \qquad [5]$$

Die Zeit t_1 ist eine der beiden Relaxationszeiten, die in den Kernresonanzversuchen eine wichtige Rolle spielen. Man nennt sie die Spin-Gitterrelaxationszeit.

Legt man, nachdem sich die Gleichgewichtsmagnetisierung der Substanz im Feld H_o ausgebildet hat, das magnetische Hochfrequenzfeld, dessen Frequenz gleich der Übergangsfrequenz sein möge, an, so erhält man erzwungene magnetische Dipolübergänge zwischen jeweils benachbarten m_I-Energiezuständen, und zwar sowohl Absorptionsübergänge, als auch erzwungene Emissionsübergänge, wie dies in Abb. 1 dargestellt ist. Da die Häufigkeit dieser Übergänge — von „unten" nach „oben" bzw. umgekehrt — proportional der Besetzungszahl des jeweiligen Ausgangszustandes ist, bedeutet die Einstrahlung eine Störung der Boltzmannbesetzung. Es gehen mehr Kerne von „unten" nach „oben" als in umgekehrter Richtung; das Kernspinsystem wird „heißer" als seine Um-

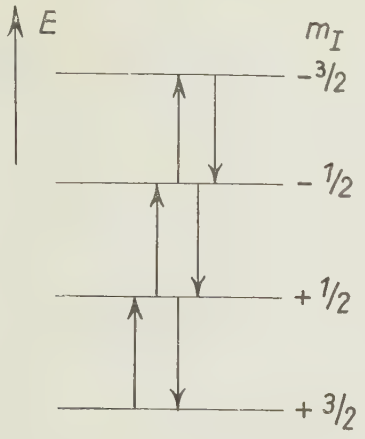


Abb. 1 Energiezustände von Atomkernen in einem homogenen Magnetfeld. Der Kernspin ist in diesem Beispiel $I = 3/2$ gewählt. Die Pfeile deuten die magnetischen Dipolübergänge an.

gebung. Derselbe Kopplungsmechanismus, der zur thermischen Boltzmannbesetzung des Kernspinsystems führt, sorgt auch jetzt für die „Abkühlung" des Spinsystems. Bei laufender Hochfrequenzeinstrahlung fließt daher dauernd Energie aus dem hochfrequenten Spulenfeld in die Molekularbewegung. Dies bedeutet eine Zunahme des Verlustwiderstandes der Hochfrequenzspule und kann zur Messung des Kernresonanzeffektes ausgenutzt werden.

Kernresonanzuntersuchungen dieser Art sind in Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern durchgeführt.

b) Magnetische Dipolübergänge für Atomkerne in inhomogenen elektrischen Feldern

In dem bisher behandelten Falle waren die Energiezustände, zwischen denen die erzwungenen magnetischen Dipolübergänge betrachtet wurden, durch die Einstellung des magnetischen Kerndipolmomentes in einem äußeren Magnetfeld festgelegt. Aber auch in einem inhomogenen elektrischen Feld, wie es z. B. in Kristallen am Ort der Atomkerne auf Grund der nichtkugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Elektronen, besonders bei kovalenten Bindungselektronen, herrschen kann, gibt es auf Grund der Wechselwirkung des elektrischen Kernquadrupolmomentes*) mit dem Gradienten des elektrischen Feldes diskrete Energiezustände. Ihre Abstände — im einzelnen von der Größe des Kernquadrupolmomentes und von der Größe des Gradienten des elektrischen Feldes abhängig — liegen in demselben Größenbereich wie die Abstände der magnetischen Energiezustände in starken Magnetfeldern. Ist das elektrische Feld der Elektronen am Kernort rotationssymmetrisch, so lassen sich die Energiezustände wieder durch die Zahl m_I (Komponente von I in Richtung der örtlichen Rotationsachse z) festlegen. Es ist in diesem Falle

$$E_{mI} = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}. \qquad [6]$$

eQ ist das elektrische Kernquadrupolmoment (man zieht die Elementarladung e als Faktor heraus und erhält für Q eine Fläche von der Größenordnung des Quadrats vom Kernradius), und φ_{zz} ist die zweite Ableitung des elektrischen Potentials nach z am Kernort. Abb. 2 zeigt ein

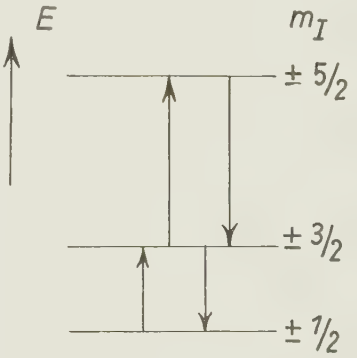


Abb. 2 Energiezustände von Atomkernen in einem inhomogenen elektrischen Feld. Der Kernspin ist in diesem Beispiel $I = 5/2$ gewählt. Die Pfeile deuten die magnetischen Dipolübergänge an.

Schema von Energiezuständen, wie es sich aus Gl. [6] für $I = 5/2$ berechnen läßt. Terme mit $\pm m_I$ fallen zusammen. Auch diese Energiezustände sind nach einer Boltzmannverteilung infolge einer Spin-Gitterkopplung besetzt. Magnetische Dipolübergänge — Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ — werden ebenfalls in einem hochfrequenten magnetischen Spulenfeld bei Resonanz erzwungen. Die damit verbundene Absorption läßt sich, wie Dehmelt und Krüger (4) gezeigt haben, wie bei den Übergängen zwischen den Energiezuständen in einem homogenen Magnetfeld meßtechnisch erfassen. Es bestehen lediglich folgende Unterschiede gegen den „magnetischen" Fall:

1. Da die Energieabstände nicht gleich sind, erhält man nicht nur eine, sondern je nach der Größe von I mehrere Übergangsfrequenzen.

*) Atomkerne mit $I > 1/2$ haben meistens elektrische Quadrupolmomente, d. h. nichtkugelsymmetrische Verteilungen der positiven Ladung.

2. Die örtliche Symmetrieachse z muß während der Übergänge räumlich konstant bleiben, wie ja auch im „magnetischen" Fall die H_0-Richtung räumlich festliegt. Die Untersuchungen sind daher nur in festen Körpern möglich.

c) Elektrische Quadrupolübergänge

Für die Übergänge, die man durch eine äußere Resonanzeinstrahlung zwischen den Energiezuständen nach 1a und 1b erreichen kann, haben nur die dort behandelten magnetischen Dipolübergänge eine praktische Bedeutung. Grundsätzlich sind aber auch, wenn ein elektrisches Kernquadrupolmoment vorhanden ist, elektrische Quadrupolübergänge möglich. Es wird im dritten Kapitel gezeigt werden, daß man zum Verständnis der Relaxationserscheinungen diese mit heranziehen muß. Sie kommen als Folge der Wechselwirkung zwischen dem in der Einstrahlung enthaltenen hochfrequenten inhomogenen elektrischen Feld mit dem elektrischen Kernquadrupolmoment zustande. Die Auswahlregeln für diese Übergänge lauten $\Delta m_I = \pm 1$ bzw. ± 2. Die elektrischen Quadrupolübergänge haben in dem Frequenzgebiet, in dem die Kernresonanzen liegen, sonst keine Bedeutung, weil die Gradienten der technisch herstellbaren elektrischen äusseren Felder viel zu klein sind.

2. *Kapitel*

Die Relaxationszeiten

a) Die Sättigung des Spinsystems

Im ersten Kapitel wurde gezeigt, daß man mit einer magnetischen Resonanzeinstrahlung die Boltzmannbesetzung der betrachteten Energiezustände der Atomkerne stören kann. Eine starke Einstrahlung kann eine Gleichbesetzung aller Terme verursachen. Nach dem Abschalten einer starken Einstrahlung stellt sich dann die alte Boltzmannbesetzung zeitlich nach einer e-Funktion mit der Anklingzeit t_1 wieder ein. Macht man in dieser Zeit eine Absorptionsmessung an dem Kernspinsystem mit einer schwachen Resonanzeinstrahlung — eine schwache Einstrahlung bewirkt keine merkliche Störung der Besetzungszahlen —, so ist, solange die Terme gleichbesetzt sind, noch keine Absorption aus dem Hochfrequenzfeld möglich. Es sind dann die Übergangszahlen von „unten" nach „oben" und von „oben" nach „unten" gleich. Erst in dem Maße, in dem sich die ursprüngliche Boltzmannverteilung wieder einstellt, wächst die Absorption an. Man kann nach dieser Methode Spin-Gitterrelaxationszeiten, die größer als 1 sec sind, unmittelbar messen. Abb. 3 zeigt das zeitliche Anwachsen der Absorption für Protonen im Eis nach einer starken Einstrahlung. Die Spin-Gitterrelaxationszeit beträgt in diesem Beispiel 10 min.

Ein Spinsystem, welches durch eine starke Einstrahlung gleichmäßig auf die Energiezustände verteilt ist, nennt man gesättigt. Man benutzt die „Sättigung" auch zur Messung kurzer Spin-Gitterrelaxationszeiten. Auf eine Darstellung dieser experimentellen Meßmethoden soll hier nicht eingegangen werden.

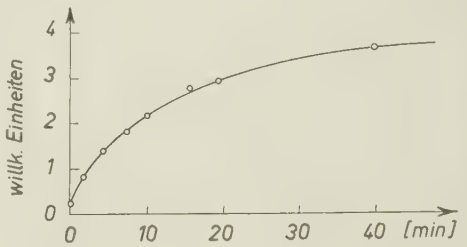


Abb. 3 Zeitliches Anwachsen der Protonenresonanz in Eis bei —180° C nach einer Sättigung (G. E. Pake und H. S. Gutowsky, Phys. Rev. **74**, 979, 1948)

b) Die Spin-Spin-Relaxationszeit

Außer der Spin-Gitterkopplung besteht in dem Kernspinsystem auch noch eine Kopplung des Spins untereinander, die Spin-Spin-Kopplung. Sie führt wie in einem System von gekoppelten Oszillatoren — wie bei gekoppelten Pendeln, Bandfiltern usw. — zu einer Verbreiterung der Kernresonanzkurve. Man kann diese Kopplung ebenfalls durch eine Relaxationszeit — mit t_2 benannt — kennzeichnen. Ihre Bedeutung läßt sich folgendermaßen verstehen: Es sei für diesen Zweck ein Kernspinsystem betrachtet, das nur der Wirkung eines homogenen Magnetfeldes H_0 ausgesetzt ist. Die Gleichgewichtsmagnetisierung erhält die Richtung von H_0. Ist anfänglich aus irgendeinem Grunde eine Komponente der Magnetisierung senkrecht zu H_0 vorhanden, so geht dieselbe als Funktion der Zeit gegen Null. Man kann hierfür ein exponentielles Abfallgesetz ansetzen mit der Abklingzeit t_2. In der klassischen Betrachtungsweise vollziehen die einzelnen Kernspins im Magnetfeld H_0 Kreiselpräzessionsbewegungen, deren Frequenz — die Larmor-

frequenz — identisch mit der quantenmechanischen Übergangsfrequenz in Gl. [3] ist. Eine Komponente der Magnetisierung senkrecht zu H_o bedeutet, daß feste Phasenbeziehungen in den Präzessionen der einzelnen Spins vorhanden sind. Geht die Komponente der Magnetisierung senkrecht zu H_o gegen Null, so verschwinden auch diese Phasenbeziehungen. Daher kann man die Spin-Spin-Relaxationszeit auch als Phasengedächtniszeit bezeichnen. Die Komponente der Magnetisierung in Richtung H_o wird durch die Spin-Spin-Kopplung nicht geändert.

c) *Die Resonanzbreiten der Kernabsorption*

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Energiezuständen — es sei im folgenden nur der Fall behandelt, daß die Energiewerte durch ein homogenes Magnetfeld H_o hervorgerufen werden — ist für einen einzelnen isolierten Atomkern bei Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes mit der Frequenz ν und dem Scheitelwert H_1 bei Resonanz, d. h. $\nu = \nu_o$, am größten und hat eine Halbwertsbreite von etwa $\Delta\nu = \mu_I H_1/Ih$. Diese Breite wird als Einstrahlungsbreite bezeichnet. Es ist $\Delta\nu/\nu_o = H_1/H_o$.

Im Kernspinsystem spielt die Einstrahlungsbreite meistens keine Rolle. Hier hat die Linienbreite im wesentlichen folgende zwei Ursachen:

1. Die Inhomogenität des Magnetfeldes H_o über den Bereich der Probe ΔH_o ergibt eine Verbreiterung $\Delta\nu = \mu_I \Delta H_o/Ih$.

2. Die Spin-Spin-Kopplung führt, sofern man sich auf schwache Einstrahlungen beschränkt, d. h. auf solche, die noch nicht zur Sättigung führen, zu einer Linienbreite $\Delta\nu = 1/\pi t_2$.

In festen Körpern ist die Spin-Spin-Relaxationszeit t_2 verhältnismäßig kurz; sie liegt dort in der Größenordnung von 10^{-4} sec, unter Umständen noch kürzer. In diesem Falle sind die übrigen Verbreiterungseffekte — Einstrahlungsbreite und Inhomogenitätsbreite — neben der Relaxationsbreite zu vernachlässigen. Dagegen werden in Flüssigkeiten, besonders, wenn man für die Abwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen sorgt, t_2-Werte in der Größenordnung von Sekunden gefunden, so daß hier u. U. die Magnetfeldinhomogenitäten die beobachtete Linienbreite bestimmen.

3. *Kapitel*

Modellmäßige Behandlung der Relaxationserscheinungen

Auf Grund einer Theorie von Bloembergen, Pound und Purcell (3) lassen sich die Relaxationseffekte mit Hilfe folgender Vorstellung verstehen: Die statistischen Bewegungen der Atome führen infolge der damit gekoppelten Bewegung magnetischer Dipole zu einem inneren statistischen magnetischen Wechselfeld, in dem alle Frequenzen zwischen Null und unendlich enthalten sind. Der Frequenzanteil im Bereich der Kernresonanzfrequenz ν_o kann nun magnetische Dipolübergänge zwischen den Energiezuständen der betrachteten Atomkerne bewirken und damit eine energetische Kopplung zwischen dem Spinsystem und der Molekularbewegung herstellen. Bei Atomkernen mit einem elektrischen Quadrupolmoment kann auch ein inneres inhomogenes elektrisches statistisches Wechselfeld weiterhin auf dem Wege der in 1c behandelten elektrischen Quadrupolübergänge eine zusätzliche Kopplung bewirken und damit zu einer Verkürzung der Spin-Gitterrelaxationszeit führen. Der Frequenzanteil des inneren Feldes im Bereich der Frequenz null bedeutet ein quasi konstantes an den einzelnen Atomkernen örtlich verschiedenes kleines Zusatzfeld, welches die Linienbreite und damit die Phasengedächtniszeit t_2 liefert.

Für den zeitlichen Verlauf der statistischen Feldschwankungen setzt man eine statistische Funktion mit einer Korrelationszeit τ_c an:

$$\overline{H(t) \cdot H(t+\tau)} = \overline{H^2(t)}\, e^{-\tau/\tau_c}. \qquad [7]$$

Daraus ergibt sich das Frequenzspektrum des inneren Feldes zu:

$$H^2(\nu)\, d\nu = 4\,\overline{H^2(t)}\,\tau_c\, d\nu \,/\, (1 + 4\pi^2\nu^2\tau_c^2). \qquad [8]$$

In Abb. 4 ist das Frequenzspektrum nach Gl. [8] für zwei verschiedene Korrelationszeiten dargestellt. $H^2(\nu_o)$ bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit durch das innere Wechselfeld zwischen den Energiezuständen des Atomkernes. Die Spin-Gitterrelaxationszeit ergibt sich dann zu:

$$t_1 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu_I^2} \frac{1 + 4\pi^2\nu_o^2\tau_c^2}{\tau_c} \overline{H^2(t)}. \qquad [9]$$

Es seien jetzt einige Beispiele gegeben, die zeigen sollen, daß diese Vorstellung im Einklang mit den Experimenten ist: In

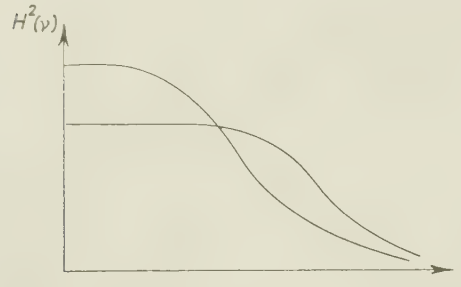


Abb. 4 Frequenzspektrum des inneren Feldes nach Gleichung [8] dargestellt für zwei verschiedene Korrelaxationszeiten τ_c.

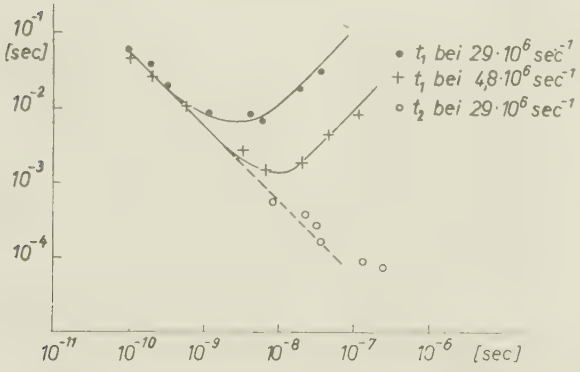


Abb. 5. Relaxationszeiten der Protonen in Glyzerin als Funktion der Debye-Zeit für zwei versohiedene Kernresonanzfrequenzen. (N. Bloembergen, R. V. Pound und E. M. Purcell, Phys. Rev. **71**, 466, 1947).

Flüssigkeiten wird man versuchen, die Korrelationszeit τ_c gleich der Debye-Zeit zu setzen, was sicher größenordnungsmäßig vernünftig sein wird. In Abb. 5 sind die gemessenen Relaxationszeiten der Protonen in Glyzerin als Funktion der Debye-Zeit — sie ändert sich stark mit der Temperatur — bei zwei verschiedenen Übergangsfrequenzen ν_o, d. h. in zwei verschieden starken homogenen Magnetfeldern H_o, dargestellt. Man erkennt, daß die Gl. [9] gut das Experiment beschreibt: Die Kurven zeigen die von Gl. [9] geforderte Verschiebung des Minimums der Spin-Gitterrelaxationszeit zu größeren τ_c-Werten, wenn man die Resonanzfrequenz ν_o erniedrigt. Die Spin-Spin-Relaxationszeit t_2 ist für kleine Debye-Zeiten, d. h. für dünnflüssige Substanzen, praktisch gleich der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Mit wachsender Viskosität und damit gekoppelt mit wachsender Debye-Zeit geht sie dann asymptotisch gegen einen Wert in der Größenordnung 10^{-4} sec der Spin-Spin-Relaxationszeit des starren Gitters, während t_1 in diesem Bereich ansteigt.

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Relaxationszeiten ist durch einen Zusatz paramagnetischer Ionen gegeben. Dadurch wird in Gl. [9] $\overline{H^2(t)}$ vergrößert. Löst man in Wasser paramagnetische Ionen, so werden die Relaxationszeiten der Protonen herabgesetzt. Abb. 6 zeigt eine derartige Meßreihe für t_1 und t_2 als Funktion der Fe^{+++}-Ionen-Konzentration. Die Lösung ist „dünnflüssig", d. h. $2\pi\nu_o \ll 1/\tau_c$, und es haben, wie oben, t_1 und t_2 praktisch die gleichen Werte. Die Relaxationszeiten nehmen etwa umgekehrt proportional zur Fe^{+++}-Ionen-Konzentration ab.

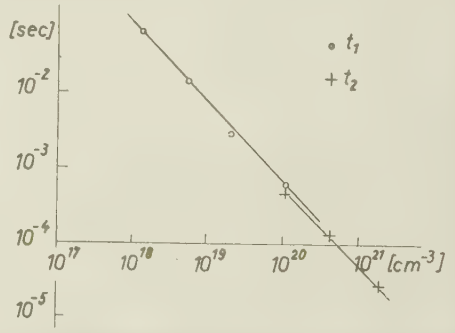


Abb. 6 Relaxationszeiten der Protonen in wäßrigen Lösungen als Funktion der Fe^{+++}-Ionenkonzentration. (N. Bloembergen, R. V. Pound und E. M. Purcell, Phys. Rev. **71**, 466, 1947.)

Zum Schluß sei noch ein Beispiel gegeben, welches die Wirkung der elektrischen Kernquadrupolmomente demonstriert. Ein Gemisch aus gleichen Teilen leichten und schweren Wassers ergibt für die Spin-Gitterrelaxationszeit t_1 der Protonen 3,0 sec und für die Deuteronen 0,5 sec, obgleich das magnetische Kernmoment des Protons erheblich höher als das des Deuterons ist und daher für das Proton die kürzere Relaxationszeit zu erwarten wäre, wenn man eine rein magnetische Kopplung zwischen Spins und Gitter hätte. Nun hat das Deuteron ($I=1$) im Gegensatz zum Proton ($I = 1/2$) ein elektrisches Kernquadrupolmoment, und so ist der experimentelle Befund durch die zusätzliche Quadrupolkopplung zu erklären.

Die Zahl der Beispiele ließe sich weiter vermehren. Man kann zusammenfassend sagen, daß mit den Vorstellungen von Bloembergen, Pound und Purcell die Relaxationserscheinungen bei Kernresonanzversuchen qualitativ, zum Teil sogar quantitativ zu deuten sind.

Literatur

1) Pound, R. V., E. M. Purcell und H. C. Torrey, Phys. Rev. **69**, 680 (1946).
2) Bloch, F., W. W. Hansen und M. Packard, Phys. Rev. **69**, 127 (1946).
3) Bloembergen, N., R. V. Pound und E. M. Purcell, Phys. Rev. **71**, 466 (1947).
4) Dehmelt, H. C. und H. Krüger, Naturw. **37**, 111 (1950).

Diskussion

Diskussionsleiter: E. M. Purcell, z. Zt. Zürich

Mit 1 Abbildung

G. Laukien (Stuttgart). Eine Frage zur Zeit t_2. In der Richtung des konstanten Magnetfeldes H_0 soll sich eine Magnetisierung M_0 eingestellt haben. Es werde nun das Feld H_0 in sehr kurzer Zeit abgeschaltet und außerdem kurzzeitig ein Feld H_1 senkrecht dazu eingeschaltet. Daun präzessiert M_0 um das Feld H_1, dessen Einschaltdauer so bemessen sei, daß der Drehwinkel gerade 90° ist. M_0 verschwindet dann mit der Relaxationszeit t_2, und zwar ohne daß Energie an das Gitter übergeht. Aber es ist doch das Spinsystem anfangs dadurch, daß die einzelnen Spins nicht auf alle Richtungen gleich verteilt sind, heißer als seine Umgebung. Es muß also beim Ausgleich doch noch eine kleine Restenergie abwandern.

H. Krüger (Heidelberg). Das kann sein. — Die Definition der Relaxationszeiten t_1 und t_2 erfolgt allerdings nicht aus energetischen Betrachtungen heraus, sondern durch die zeitliche Änderung der Magnetisierungskomponenten, wie dies im Referat angedeutet ist.

H. Kneser (Stuttgart). Wie weit sind die zwei Zeiten t_1 und t_2 voneinander abhängig?

H. Krüger (Heidelberg). Es kann sowohl der t_2-, als auch der t_1-Prozeß durch rein magnetische Wechselwirkung der Kerne miteinander erfolgen. Dies ist in der im Referat angedeuteten und zitierten Theorie von Bloembergen, Purcell und Pound ausgeführt. Danach sind t_1 und t_2 von den Bewegungen der magnetischen Momente in der betreffenden Substanz abhängig. (Wenn das elektrische Kernquadrupolmoment nicht null ist ($I = {}^1/_2$), kommt ein elektrischer Anteil hinzu).

Fessler (Stuttgart). Das M_0 präzessiert doch mit einer bestimmten Frequenz. Die Magnetisierung ist nun einer bestimmten Energie proportional. Wenn nun die Spins außer Phase kommen, also M_0 verschwindet, wo bleibt dann diese Energie?

H. Krüger (Heidelberg). Wenn sich die Phasenbeziehungen zwischen den Spins ändern, bleibt diese Energie als Summe der Einzelenergien konstant.

G. Laukien (Stuttgart). Hat man so, wie vorher beschrieben, den Vektor M_0 in eine Richtung senkrecht zum ursprünglichen Feld H_0 gedreht und bildet dann das Raumintegral der magnetischen Energie, dann hat dieses am Anfang einen endlichen Wert. Diese magnetische Energie verschwindet, dann und dies ist die kleine Restenergie, von der wir vorher sprachen.

M. Kornetzki (Karlsruhe). Ist es richtig, wenn man es so darstellt: im ersten Falle brauche ich explizit das Gitter, denn die Spins müssen jetzt ihre Energie ans Gitter abgeben. Im zweiten Fall brauche ich das Gitter kaum. Dann dient es nur dazu, die Kerne an ihrem Ort zu halten. Ich könnte mir das Gitter wegdenken, die Kerne frei im Raum ich schalte das Feld um und frage mich, was passiert jetzt mit den Spins?

H. Krüger (Heidelberg). Auch in diesem Falle, der durch die Beobachtung der Kernresonanzen in Gasen realisierbar ist, können die Kerne Energie an die Moleküle in Form von kinetischer Energie abgeben.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ich glaube, man kann doch folgendes sagen: hätte man vollkommen voneinander unabhängige Kernspins, so würde natürlich t_2 und auch t_1 unendlich sein, da überhaupt keine Kopplung da wäre. Die Elektronen haben eine magnetische Wechselwirkung; diese hängt vom Abstand ab, und so kommt eine Kopplung mit den Gitterschwingungen zustande, die dann zu einer Relaxation führen kann. Auf der anderen Seite ist es so, daß die gleiche magnetische Wechselwirkung durch einen anderen Mechanismus bestimmend ist für t_2, also für die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb des Spinsystems. Bei sehr weitgehender Verdünnung des Systems kann man annehmen, daß t_2 und auch t_1 sich sehr verlängern würden. Das ist nun allerdings nicht ganz richtig, weil zu diesem Einstellungsvorgang, der durch t_1 beschrieben wird, auch noch ein anderer Mechanismus beitragen kann, weil nämlich ein Kernspin auch noch mit dem Gitter durch elektrische Quadrupolwechselwirkung gekoppelt sein kann, also durch inhomogene elektrische Felder. In diesem Falle existiert also noch eine andere Wechselwirkung mit dem Gitter, die nichts beitragen würde zu dem t_2-Mechanismus. Es scheint mir, daß man sich im Prinzip einen Fall denken könnte, bei dem man überhaupt keine magnetischen Felder hätte, die Kerne sehr weit voneinander entfernt sind, t_2 also sehr lange würde, und man trotzdem durch starke inhomogene Felder ein sehr kurzes t_1 herstellen könnte. Wie weit man da gehen kann, kann ich nicht beurteilen, aber im Prinzip könnte man sich das doch denken.

E. M. Purcell (Zürich). Die Größen t_1 und t_2 sind so definiert, daß t_2 höchstens gleich t_1, nie größer als t_1 sein kann. Es gibt wichtige Fälle, vor allem bei Flüssigkeiten und Gasen, wo $t_1 = t_2$ ist. Sind nämlich die Korrelationszeiten aller Störungen durch innere Felder sehr klein im Vergleich mit einer Larmorperiode des Kernmoments, dann gilt ganz streng $t_1 = t_2$.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ja, mir schwebte folgender Fall vor (aber das ist vielleicht derselbe): Angenommen, es gibt nur magnetische Kernmomente und sonst gar keine Magnetfelder und die Kernmomente sind sehr, sehr verdünnt. Es sind aber inhomogene elektrische Felder vorhanden, die nur auf die einzelnen Atomkerne einen Einfluß haben können und deshalb alle zu einer Kopplung zwischen Kernen und Gitter führen, dann erhält man gerade diesen Fall, während in praktischen Fällen sehr oft t_2 kürzer ist.

E. M. Purcell (Zürich). In Gasen und in Flüssigkeiten gilt fast immer $t_1 = t_2$. Gerade dazu möchte ich bemerken, daß man dann, wenn diese Beziehung gilt, das ganze Relaxationsverhalten ausrechnen kann, nicht nur im Falle von Resonanz, sondern auch in dem Falle, bei dem H_0 Null ist und man es mit dem einfachen Debye-Verhalten zu tun hat. Es ist in-

teressant zu sehen, wie der eine Fall in den anderen übergeht. Das kann man durchrechnen, allerdings nicht sehr leicht messen. Denn es ist ja so, daß, wenn ich z. B. χ' und χ'' gegen ω auftrage, für $H_0 = 0$ die einfache paramagnetische Relaxation besteht, in vollkommener Analogie zum Debyeschen Relaxationsverhalten im elektrischen Fall. Diese einfache paramagnetische Relaxation ist schon vor vielen Jahren durch die Theorie von Casimir und Dupré beschrieben worden (Abb. 1a).

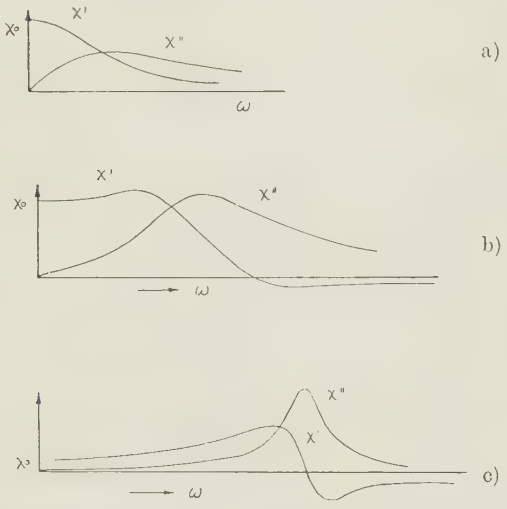


Abb. 1. Übergang von paramagnetischer Dispersion zur Kernresonanz (Debye-Verhalten bis Resonanzverhalten) (c stark verkleinert gegenüber a und b).

Ist nun H_0 nicht Null, aber auch nicht sehr groß, dann verhalten sich χ' und χ'' etwa gemäß Abb. 1b.

Schließlich gehen diese Kurven, bei sehr großem H_0, in die typischen Resonanzkurven für Dispersion und Absorption über (Abb. 1c).

Nun kann man dieses ganze Verhalten mit einer Gleichung umfassen, die, wie ich glaube, ganz streng gilt. Ich darf vielleicht Herrn Meixner fragen, ob er dieses gesamte Verhalten, das wir physikalisch sehr gut verstehen, in allen seinen Einzelheiten, in den Rahmen seiner Theorie einbauen möchte. Das wäre ein Beispiel, bei dem wir die Elementarvorgänge wirklich genau verstehen. Es ist nicht streng linear; es treten nicht nur Momente parallel zum hochfrequenten Feld auf, sondern auch solche senkrecht dazu, aber die kann man ebenfalls sehr gut beschreiben.

F. H. Müller (Marburg/L.). Bei den Kernresonanzen treten doch eben zwei verschiedene Relaxationszeiten auf, und zwar offenbar in einem anderen Sinne als etwa bei Überlagerung zweier verschiedener Mechanismen bei den sonst hier zur Rede stehenden Relaxationserscheinungen. Ich frage mich, in welcher Weise man das grundsätzlich verstehen kann. Es kann wohl nicht daran liegen, daß wir es hier mit einem Resonanzverhalten zu tun haben. Zwar benötigt man für ein solches außer der Resonanzfrequenz zwei weitere Angaben, die Linienbreite und die Intensität. Bei der anomalen Dispersion ist die „Resonanzfrequenz" Null, die Intensität würde der Stufenhöhe entsprechen. Die Linearbreite würde wohl so etwas wie ein Verschmierungsparameter sein. (Der Übergang von normaler zu anomaler Dispersion muß ja ganz stetig sein.) Ich möchte gern wissen, treten hier zwei Rel. Zeiten auf, weil es sich um Präzessionsbewegung handelt? Die eine Zeit charakterisiert die Einstellung der Spins, die andere Zeit die Statistik in den gegenseitigen Phasenbeziehungen.

Wenn dies richtig ist, so müssen, wie Herr Henninger schon erwähnte, grundsätzlich Unterschiede zwischen dem magnetischen Fall und dem elektrischen Fall vorhanden sein. Ich frage mich, ob das zu spezialisiert auf Einstelleffekte von Vektoren gesehen ist und vielleicht doch noch ein übergeordneter allgemeinerer Gesichtspunkt existiert.

E. M. Purcell (Zürich). Wir haben es nicht mit Resonanz, sondern mit Präzession zu tun.

F. H. Müller (Marburg/L.). Also z. B. im dielektrischen Falle wäre es ein polarer Vektor, im magnetischen ein axialer.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Mir scheint, daß das Vorkommen von zwei Relaxationszeiten zweier verschiedener Mechanismen an sich nichts damit zu tun hat, daß es sich hier um magnetische Vorgänge handelt, sondern eigentlich nur darauf beruht, daß man mit zwei Komponenten arbeitet und dann merkt, daß 1. ein Gleichgewicht auftritt zwischen einem System A und einem System B, und 2. ein Gleichgewicht in einem System A. Ich habe den Eindruck, daß man sich auch ganz andere Vorgänge denken kann. Nur wird sich der elektrische Fall z. B. schwer realisieren lassen. Gerade der magnetische Fall ist ein Musterbeispiel dafür, daß diese beiden Vorgänge unabhängig voneinander untersucht werden können. Aber es scheint mir nicht, daß diese doppelte Relaxationszeit prinzipiell mit dem magnetischen Mechanismus zu tun hat.

F. H. Müller (Marburg/L.). Jedoch muß wohl etwas anderes vorliegen als ein Spektrum mit zwei Relaxationszeiten, bei dem irgendeine Kopplung der zugehörigen Mechanismen auch meist besteht (vgl. Diskussion Meixner), wenn man nicht auf Normalkoordinaten transformiert hat. Das kann man aber stets; diese Kopplung hier ist doch komplizierter, jedenfalls anders, sie müßte eine solche Transformation nicht erlauben.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Aber dies könnte man sich auch mit einem anderen Mechanismus, als gerade mit dem magnetischen denken. Vielleicht könnte man sich künstliche Modelle herstellen. Die Mechanismen sind gewissermaßen in Serie geschaltet; vielleicht könnte man sich so etwas in der Form denken, daß man eine Mischung von zwei Körpern haben würde und daß man einerseits eine Relaxationszeit in einem der beiden Körper studieren könnte und andererseits eine dem Zusammenwirken der Mischung zukommende.

J. Koppelmann (Braunschweig). Vielleicht liegt im Mechanischen ein Beispiel für diesen Fall im folgenden vor: die beiden Relaxationszeiten für Kontraktions- und Dehnungswellen unterscheiden sich recht erheblich. Man kann nun den Übergangszustand verifizieren, indem man Platten von verschiedenen Dimensionen nimmt. Wenn die Querausdehnung einer Platte groß ist gegen die Wellenlänge, tritt die reine Kompressionswelle mit der Relaxationszeit τ_1 auf, ist die Platte klein, die reine Dehnwelle mit der Relaxationszeit τ_2. Durch Wahl der geometrischen Probenverhältnisse lassen sich beide Relaxationszeiten miteinander in einem gewissen Grade koppeln. Ist das ein Beispiel?

E. M. Purcell (Zürich). Das ist hier etwas ganz anderes.

J. Koppelmann (Braunschweig). Im Anschluß an Herrn Casimirs Bemerkung glaubte ich, es sei dies ein Beispiel; denn hier treten zwei Relaxationszeiten auf, die gekoppelt werden können.

W. Heywang (Karlsruhe). Ein elektrisches Beispiel für das gleichzeitige Auftreten zweier Relaxationszeiten ist bei Halbleitern bekannt. Dabei wird das eine System von Elektronen und Donatoren, das andere von Defektelektronen und Akzeptoren gebildet. Das innere Gleichgewicht beider Systeme stellt sich in kürzester Frist ein, so daß es bekanntermaßen rationell ist, für beide örtlich vereinigten Systeme unterschiedliche Fermi-Niveaus, d.h. unterschiedliche thermodynamische Potentiale zu definieren. Hingegen geht der Übergang von einem System zum anderen, d. h. die Rekombination Elektron-Defektelektron bzw. die thermische Paarerzeugung nur mit um Größenordnung längeren Relaxationszeiten vor sich.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ein ganz primitives Modell könnte sein: ein Gas in einem Wärmebehälter wird komprimiert. Ich untersuche die Wärmeübertragung mit der Umgebung. Führe ich den Prozeß langsam durch, so läuft er isotherm ab. Mit zunehmender Versuchsgeschwindigkeit wird er zunehmend adiabatisch. Es ergibt sich eine Relaxation zwischen Gas und Wärmebehälter. Schließlich wird das Verhalten völlig adiabatisch, und bei noch höherer Geschwindigkeit erhalte ich Relaxationszeiten, wie sie von Herrn Kneser und anderen untersucht wurden. Zuerst geht es isotherm, dann adiabatisch, und geht man noch weiter, dann dreht es sich um Gleichgewichte innerhalb des Gases, also um Rotations- und Vibrationseinstellungen. Das ist zwar ein sehr primitives Beispiel, aber vielleicht keine schlechte Analogie.

E. M. Purcell (Zürich). Ich weise darauf hin, daß bei der Kern-Resonanz-Relaxation viel kompliziertere Vorgänge eintreten können, wie z. B. Spin-Echos. Und das ist schon ein Zeichen dafür, daß hier etwas ganz besonderes vorliegt.

F. H. Müller (Marburg/L.). Es erscheint mir wichtig, daß in den ebengenannten Analoga irgendwie äußere Dimensionen eingehen. So betreffen diese Beispiele wohl teils das Makroskopische (mit Ausnahme des von Herrn Heywang angegebenen Falles) und entsprechen nicht Materialeigenschaften wie im Fall der Kernresonanz. (Nachträglich schriftlich): Man müßte vielleicht im ferromagnetischen Bereich nach weiteren Analoga suchen oder in einem Koriolissystem.

G. Laukien (Stuttgart). Zum früher von Herrn Meixner angeschnittenen Problem nach komplizierten Kurvenformen möchte ich nochmals an den Beginn dieser Diskussion anschließen. Das Feld H sei so beschaffen, daß die eine Hälfte der Probe im Feld $H_0 - \Delta H$ liegt, die andere Hälfte aber im Feld $H_0 + \Delta H$. Wird der Vektor M_0 nun wie beschrieben um 90° gedreht, dann passiert folgendes: die beiden zugehörigen Hälften von M_0 präzessieren mit verschiedener Geschwindigkeit um H_0. In einer Spule, deren Achse senkrecht zu H_0 liegt, wird also eine sinusförmige Spannung induziert, deren Amplitude mit der Relaxationszeit t_2 exponentiell abnimmt (Selbstdiffusion ausgeschlossen!). Ist insbesondere t_2 so, daß nur 2 oder 3 Schwingungen noch erkennbar sind, dann kann ein normaler Ausgleichsvorgang ein sehr kompliziertes Aussehen haben.

Laboratoire de Chimie-Physique, Paris

Sur la dispersion diélectrique dans le domaine décimétrique et centimétrique

par C. Brot, M. Magat et Mme L. Reinisch

Avec 11 Figures

(Eingegangen am 1. September 1953)

Introduction

Tandis que la dispersion diélectrique dans le domaine métrique et décimétrique a été étudiée par de nombreux auteurs dès avant Drude (1), le domaine centimétrique et millimétrique n'est devenu accesible aux expériences que juste avant la dernière guerre. En effet, les résultats des «précurseurs» Lebedev (2), Lampa (3), Marx (4), Eckert (5) et Tear (6) ne possèdent pas la précision nécessaire pour pouvoir être utilisés en vue de la confrontation avec les prévisions théoriques. Même les valeurs de Bäz (7) et de Girard et Abadie (8), obtenues pourtant à l'aide d'une technique plus perfectionnée, montrent des écarts considérables avec les résultats des auteurs plus récents, en ne gardant une importance que du point de vue qualitatif. En pratique, donc, seuls les résultats obtenus depuis le développement du Radar, c'est-à-dire depuis la guerre, possèdent la précision nécessaire, pour permettre une discussion quantitative des phénomènes. Ces résultats sont souvent encore fragmentaires tant du point de vue des fréquences utilisées que du point de vue de la variation de la température, et les conclusions que nous essaierons d'en tirer ne pourront être aussi que fragmentaires et provisoires.

Sur le plan théorique, les dix dernières années ont vu un développement de la théorie semiphénoménologique de Debye (9) celle-ci s'étant révélée sous sa forme primitive incapable de rendre compte de l'ensemble des observations; grâce surtout aux travaux de Bauer (10), de Kauzmann (11) et de Fröhlich (12) on a pu relier

plus étroitement la dispersion diélectrique aux mouvements des molécules dans les cristaux et dans les liquides. Enfin, l'étude de la dispersion des ferroélectriques et des cristaux ioniques a attiré l'attention sur d'autres mécanismes de polarisation que la rotation des dipôles.

Dans cet exposé nous allons d'abord esquisser brièvement les conceptions théoriques actuelles en insistant plutôt sur les images physiques que sur le côté mathématique, souvent complexe, des théories récentes et nous allons ensuite les confronter avec les résultats expérimentaux. Nous laisserons presqu'entièrement de côté les solides ferroélectriques, les résultats obtenus dans ce domaine exigeant un exposé à part.

I. Théories de la Dispersion Diélectrique

a) Dans son travail fondamental Debye (9) considère la molécule dipolaire comme une sphère de rayon a immergée dans un milieu visqueux de viscosité macroscopique η. En l'absence de champ externe le dipôle μ, localisé au centre de la molécule sphérique, peut occuper n'importe quelle direction θ, ou encore: le nombre de molécules dont les dipôles se trouvent dans un angle solide $d\Omega$ est constant en moyenne au cours du temps et le même pour toute orientation de cet angle dans l'espace. Par suite du mouvement Brownien le nombre de molécules quittant l'angle $d\Omega$ par unité de temps est, aux fluctuations près, le même que le nombre de molécules venant des angles solides $d\Omega'$ voisins. Le mouvement Brownien n'étant pas très énergique on a à tenir compte uniquement des angles solides $d\Omega'$ dont la direction θ' dans l'espace n'est pas très différente de θ. Si l'on applique un champ électrique F dont la direction est prise comme origine des θ, le nombre de molécules entrant dans $d\Omega$ sous l'influence de ce champ s'ajoutera à ceux qui y rentrent par suite du mouvement Brownien, le moment mécanique M s'exerçant sur la molécule étant

$$M = -\mu F \sin\theta \qquad [1]$$

A ce moment s'oppose un moment mécanique dû au frottement, celui-ci étant caractérisé par une constante ξ, qui, dans le cas d'une sphère et en supposant la validité de la loi de Stokes est donnée par

$$\xi = 8\pi\eta a^3 \qquad [2]$$

L'angle $d\theta$ dont le dipôle tourne au cours d'un intervalle de temps dt est

$$d\theta = dt\frac{M}{\xi} \qquad [3]$$

Si l'on supprime le champ externe à un moment $t = 0$, on peut chercher le temps de relaxation τ au bout duquel la distribution des orientations des dipôles au hasard sera rétablie. On trouve

$$\tau = \frac{\xi}{2kT} = \frac{8\pi\eta a^3}{2kT} \qquad [4]$$

Si maintenant nous appliquons non plus un champ statique mais un champ sinusoïdal de fréquences ω, il est évident qu'une anomalie de polarisation va apparaître, si la durée d'une oscillation est comparable au temps de relaxation. En calculant dans ce cas le moment moyen et la polarisation on aboutit aux expressions bien connues de Debye pour la variation de la constante diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ avec la fréquence.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + (\beta\,\omega\,\tau)^2} \qquad [5a]$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,\beta\,\omega\,\tau}{1 + (\beta\,\omega\,\tau)^2} \qquad [5b]$$

avec $\beta = 1$ dans la théorie de Onsager et $\beta = \frac{\varepsilon_o + 2}{\varepsilon_\infty + 2}$ dans la théorie de Debye.

Le calcul de Debye a été généralisé par F. Perrin (13) pour le cas de molécules ellipsoïdales. Perrin aboutit à la conclusion que dans le cas général la dispersion diélectrique doit être caractérisée par trois temps de relaxation distincts, dont le rapport est une fonction du rapport des axes, A, B et C de l'ellipsoïde.

On peut faire plusieurs objections à la théorie de Debye-Perrin. Sur le plan théorique, on peut tout d'abord se demander dans quelle mesure la loi de Stokes est applicable à une sphère de la dimension des molécules composant le milieu. Il paraît évident que la notion macroscopique de viscosité doit perdre toute signification, quand on passe à l'échelle moléculaire. Effectivement, si l'on calcule le rayon d'une molécule à l'aide de l'équation (4) à partir du temps de relaxation, on trouve des valeurs sensiblement différentes de celles données par d'autres méthodes (14). D'autre part, dans cette théorie, le temps de relaxation ne dépend de la température que par l'intermédiaire de la viscosité. Or, si l'on trouve que pour τ et pour η cette dépendance est exponentielle, les pentes sont différentes dans les deux cas. Enfin, l'expérience a montré que dans beaucoup

de cas la dispersion ne peut être décrite à l'aide d'un temps de relaxation unique, ni même à l'aide de trois temps de relaxation discrets, mais suppose une distribution continue, plus ou moins large, de temps de relaxation autour d'une valeur moyenne. En d'autres termes, la courbe de dispersion est souvent plus étalée que ne le prévoit la théorie de Debye.

Disons tout de suite qu'une méthode très élégante pour déterminer si, dans un cas particulier, on a affaire à un temps de relaxation unique ou à une distribution, disons gaussienne, de temps de relaxation, a été proposée par Cole et Cole (15). Ces auteurs ont montré mathématiquement que si l'on porte la partie imaginaire ε'' de la constante diélectrique complexe en fonction de la partie réelle ε', on obtient dans le cas d'un temps de relaxation unique un demi-cercle coupant l'axe des ε' aux points ε_o (constante diélectrique à fréquence zéro) et ε_∞ (constante diélectrique à fréquence infinie). Si, par contre, il existe une distribution de temps de relaxation, la courbe obtenue est un arc de cercle, dont le centre est d'autant plus loin en dessous de l'axe des abscisses que la distribution des temps de relaxation est plus large. Des déviations de l'arc de cercle ne se produisent que si l'on a affaire à deux ou plusieurs domaines de dispersion successifs chevauchant les uns sur les autres*). Plusieurs procédés ont été proposés d'ailleurs pour la séparation des contributions des différents domaines (16), (17), (18). Nous aurons l'occasion de nous référer fréquemment à ces diagrammes de Cole et Cole, qui constituent en outre une excellente méthode pour juger de la précision des résultats.

b) Dispersion dans les cristaux

Toutes ces considérations ont conduit divers auteurs (10, 12, 19, 20, 21) à envisager un autre modèle pour expliquer le mécanisme de la polarisation et de la dispersion, modèle valable surtout pour les cristaux, mais pouvant être étendu, avec des modifications appropriées, aux liquides. Cette théorie est basée sur les conceptions de Marcellin (21) et consiste à considérer que chaque molécule d'un cristal possède deux ou plusieurs positions d'équilibre, séparées par des barrières de potentiel plus ou moins élevées présentant un ou plusieurs cols. Par suite de l'agitation thermique la molécule peut changer d'orientation d'une manière discontinue, en passant d'un minimum à un autre, le nombre de molécules, possédant l'énergie nécessaire pour cette transition étant en général très faible et proportionnel à $\exp(-E/kT)$ (E est la hauteur du col le plus bas). Si nous supposons qu'en absence de champ extérieur les deux minima d'énergie potentielle, A et B, ont la même valeur, le nombre de molécules situées dans les deux sera le même. Lorsqu'on applique un champ statique F, l'énergie potentielle de A différera de celle de B d'une grandeur proportionnelle au champ. Le nombre de dipôles ayant l'orientation correspondant à A sera augmenté et le cristal sera polarisé.

Le passage d'une position à une autre ne s'effectue pas instantanément, mais avec une vitesse finie, analogue à une vitesse de réaction. On peut donc appliquer à ce processus la théorie de vitesses absolues développée par Eyring et ses collaborateurs (22). Cette vitesse de passage sera alors donnée par une expression du type

$$K = \frac{kT}{h} e^{-F/RT} = \frac{kT}{h} e^{S/R} \cdot e^{-E/RT} \qquad [6]$$

où F est l'énergie libre d'activation, E l'énergie d'activation mesurant la hauteur de la barrière, et S l'entropie d'activation mesurant la différence entre le nombre de configurations possibles à l'état initial et à l'état activé, au moment du passage par dessus la barrière, ou encore la largeur du col dans l'espace des phases.

Supposons alors que le champ appliqué soit un champ oscillant et qui change de direction avec une vitesse supérieure à celle du passage des molécules par dessus la barrière de potentiel. Les molécules n'arriveront plus à suivre le champ et il n'y aura plus de polarisation. La fréquence critique de dispersion mesurera donc la vitesse de passage par dessus la barrière, et le temps de relaxation τ_o sera donné par

$$\frac{1}{\tau_o} = \frac{kT}{h} e^{S/R} e^{-E/RT} \qquad [7]$$

Si au lieu de deux, il existe plusieurs directions d'équilibre (plusieurs minima de potentiel) séparées par des cols de hauteurs et de largeurs différentes, on observera plusieurs domaines de dispersion.

Il est important de remarquer que dans ce modèle la barrière est due au champ de

*) Dans les solides, vitreux surtout, il arrive que vers les hautes fréquences une partie de l'arc dégénère en une droite. Une interprétation possible de ce phénomène a été proposée par Cole et D.W. Davidson, J. chem. Phys. 18, 1417 (1950).

force des molécules voisines et ne dépend pas de l'orientation ou du mouvement de la molécule que nous considérons. Un des grand succès de cette théorie (Bauer l. c.) est la concordance entre l'énergie d'activation de dispersion de la glace et la valeur de la barrière de potentiel prévue par Magat (24) à partir d'un modèle électrostatique de la liaison hydrogène.

A cette polarisation d'orientation, peut se joindre une polarisation de nature différente. En effet, nous avons dit que le nombre de molécules capables d'effectuer un saut d'orientation est faible. La majorité des molécules restera au voisinage du minimum de potentiel et effectuera des vibrations (ou plus exactement des librations) de fréquence ω_l autour de la direction φ correspondant à ce minimum. L'application d'un champ extérieur provoquera un déplacement de la direction de ce minimum de sorte que les vibrations ne s'effectueront plus autour de la direction φ mais autour d'une autre direction $\varphi + \delta\varphi$. Ce déplacement s'effectuant partout vers la direction du champ, il en résultera une certaine polarisation, en général assez faible, mais non négligeable. Bauer (10) qui a été le premier à suggérer ce type de polarisation (25), l'avait appelé initialement « polarisation instantanée », nom qui a été changé ensuite en « polarisation de libration » (26) tandis que Fröhlich l'appelle « polarisation par déplacement élastique ».

Tout comme la polarisation d'orientation la polarisation de libration ne contribue plus à la polarisation totale, quand la fréquence du champ extérieur devient suffisamment élevée et supérieure à la fréquence propre de libration. La dispersion diélectrique qui apparaît à ces fréquences, dite « dispersion de résonance», possède un caractère très différent de la « dispersion d'orientation» ou « de Debye». En effet, tandis que la position de la fréquence critique pour cette dernière dépend de la température par l'intermédiaire de l'éq. [7], la position de la dispersion de résonance n'en dépend pas, aussi longtemps que la courbure de la courbe du potentiel au voisinage du minimum reste constante. On peut donc s'attendre à ce que la fréquence critique pour la polarisation de résonance soit indépendante de la température dans les cristaux et ne varie que peu à la fusion, si le liquide possède une structure quasi-cristalline comme c'est la cas de l'eau, par exemple. La forme de la courbe d'absorption sera aussi différente, plus étroite, que pour la polarisation d'orientation.

En résumé, dans les cristaux moléculaires il faut s'attendre à trouver au moins deux domaines de dispersion, l'un correspondant à la polarisation d'orientation, l'autre à la polarisation de libration.

La situation peut se compliquer encore, si les cristaux possèdent un grand nombre de défauts. En effet, les molécules situées à la limite de ces défauts possèdent un nombre de voisins plus petit que les molécules situées à l'intérieur d'un cristal parfait. L'énergie d'activation nécessaire pour leur orientation sera donc plus faible et elles donneront lieu à une dispersion située à des fréquences plus élevées que celle correspondant aux molécules « normales » (Freymann (27)). Toutefois le nombre de telles molécules étant très faible par rapport au nombre de molécules normales, la polarisation correspondante sera également très faible.

Des complications apparaissent aussi s'il existe à l'état solide des changements de phases.

Les expériences de Powles (28) sur HBr et DBr et de Phillips (29) sur HCl, DCl, HI et DI ont montré que, dans la phase stable aux plus basses températures (au-dessous de la première transition), il existe deux domaines de dispersion distincts avec des fréquences critiques différentes. Le domaine de basse fréquence est le plus important: il disparaît brusquement au point de transition, le second, dont l'importance relative croît au fur et à mesure que la température augmente, subsiste, sa fréquence critique continuant à croître avec la température (30).

Les expériences récentes de Brot et Lacerda (31) effectuées à 3 cm ont montré qu'une discontinuité apparaît dans la fréquence de dispersion au passage à travers les deuxième et troisième points de transformation de HBr. Des résultats analogues ont été obtenus par Mme Freymann (32) sur le nitrate d'ammonium.

A côté de ces mécanismes, où la polarisation est due à une orientation des dipôles, il existe des cristaux tels que les titanates qui possèdent des constantes diélectriques très élevées (33, 34) et où le mécanisme de polarisation est tout à fait différent. Dans ce cas, l'ion de titane se trouve dans une « cage » formée par les autres ions qui, à certaines températures (35), est trop grande pour l'enserrer. Le cation dans ce

cas pourra se déplacer dans cette « cage » en passant d'un anion à un autre (36, 37). Le champ extérieur provoquera un déplacement de l'ion polarisable Ti dans une direction privilégiée, en créant ainsi une polarisation ionique très importante, renforcée par la polarisation électronique de l'ion Ti.

c) Dispersion dans les liquides

Voyons maintenant en quoi le comportement des liquides diffère de celui des cristaux.

Ce qui caractérise les liquides par rapport aux cristaux c'est

1°) l'absence de l'ordre à grande distance,

2°) une limitation de l'ordre à petite distance, la probabilité de trouver la molécule voisine à une distance et dans une direction fixes étant différente de 0 ou de 1.

L'influence de ce « désordre » local est facile à prévoir (Kauzmann). La barrière de potentiel à surmonter ne sera pas identique pour toutes les molécules, mais elle fluctuera autour d'une valeur moyenne, en général quelque peu inférieure à celle de l'état cristallin. Cette barrière ne sera pas non plus indépendante de la température, mais diminuera de plus en plus rapidement quand la température s'approchera de la température critique. Il en résulte que dans les liquides aussi bien l'énergie d'activation que l'entropie d'activation ne pourront être décrites par des valeurs uniques mais par des valeurs moyennes et des écarts moyens. C'est-à-dire que dans les liquides, en général, on doit s'attendre à une certaine distribution, plus ou moins large, des temps de relaxation. Or, comme nous l'avons dit, c'est ce que l'on observe effectivement (38). Cet effet doit être particulièrement important dans des verres et des polymères solides (voir l'exposé de Würstlin).

L'absence de l'ordre à grande distance peut avoir des conséquences plus complexes. Le point essentiel dont il faut tenir compte, c'est que l'arrangement des molécules autour d'une molécule donnée n'est plus déterminé par l'ensemble du réseau, c'est-à-dire par un nombre pratiquement infini de molécules; cet arrangement dépend dans une large mesure des forces exercées par la molécule considérée elle-même. Il peut donc arriver que la molécule entraîne dans sa rotation un certain nombre de molécules de son entourage, en provoquant ainsi un réarrangement local (39).

D'autre part la « durée de vie » de ces complexes quasi-cristallins n'est pas infinie. Ils se forment et se défont continuellement.

Il paraît normal d'admettre que le temps d'orientation pour une molécule «libre», c'est-à-dire se trouvant en dehors d'un complexe quasi-cristallin ou dans un complexe partiellement démoli, est plus court que pour une molécule se trouvant à l'intérieur d'un complexe parfait.

Deux cas peuvent donc se présenter:

1. La durée de vie du complexe est plus grande que le temps d'orientation d'une molécule libre mais plus court que le temps d'orientation d'une molécule du complexe. Dans ce cas le temps de relaxation observé correspondra à la durée de vie du complexe, le mécanisme étant la destruction du complexe suivie d'une orientation des molécules libérées (Bauer (l. c.), Bauer et Magat (l. c.)).

On doit observer dans ce cas une forte discontinuité de la fréquence de dispersion à la fusion. L'énergie d'activation pour la dispersion diélectrique doit être égale à l'énergie de dissociation du complexe. Ceci paraît être le cas de l'eau (40) et des alcools. On doit s'attendre dans ce cas à l'existence d'un deuxième domaine de dispersion, qui correspondrait à l'orientation de molécules « libres ». Ce deuxième domaine doit se trouver à des fréquences plus élevées. La contribution relative des molécules « libres » à la polarisation totale doit croître avec la température, car le nombre de molécules « libres » augmente avec la température. Par contre, elle doit brusquement disparaître à la cristallisation, car dans le cristal le nombre de molécules libres est évidemment nul.

2. La durée de vie du complexe est supérieure à la « durée de rotation gênée » à l'intérieur du complexe. Le temps de relaxation observé dans le liquide mesure alors cette dernière. Il faut s'attendre dans ce cas à ce que la fréquence de dispersion du liquide soit du même ordre de grandeur que dans le solide. Ce cas paraît se présenter dans certains composés possédant des points de transition de rotation à l'état solide, tels que le d-camphre (41, 42) et le diméthylsulfate (43). Powles (44) a montré en effet que dans le d-camphre solide à 74° C, au-dessous du point de fusion, la fréquence critique était de l'ordre de 2.10^{10}, c'est-à-dire de l'ordre des fréquences de dispersion dans les bromures aliphatiques liquides.

Le cas du cyclohexanol, dans lequel la fréquence de dispersion est aussi à peu près la même à l'état liquide et à l'état cristallin au voisinage du point de fusion (45), est quelque peu différent, car, comme l'a montré Mme Reinisch (46), l'énergie d'activation et l'entropie d'activation sont plus élevées dans le liquide que dans le cristal ($E_{cr} = 10{,}9$ Kcal, $S_{cr} = 17{,}1$ u. e. à 0 °C; $E_l = 13{,}4$ Kcal, $S_l = 26{,}3$ u. e. à 25 °C), les effets de ces deux variations se compensant approximativement.

Il est difficile de prévoir à priori si dans ce cas il y aura ou non une contribution à la polarisation due aux molécules « libres ». Remarquons par contre que dans les deux cas on peut s'attendre à une polarisation de libration.

3. La durée de vie du complexe est égale au temps nécessaire à la réorientation de la molécule, cette réorientation détruisant le complexe. On doit s'attendre à une assez forte discontinuité de la fréquence critique à la cristallisation, comme dans le cas 1, mais on n'observera dans le liquide qu'un seul domaine de dispersion, car il n'existe aucune différence entre les molécules « libres » et les « molécules associées ». C'est le cas de divers halogénures aliphatiques et aromatiques.

d) Relation avec la viscosité

D'après ce qui précède, il existe en gros deux classes de liquides:

Dans la première, le temps de relaxation diélectrique mesure la durée de vie des complexes quasi-cristallins: ceux-ci se détruisent et se reforment par translation des molécules; le mécanisme qui règle la polarisation diélectrique et sa relaxation est en gros celui qu'ont proposé Eyring et ses collaborateurs pour expliquer l'autodiffusion et la viscosité (47). Dans ce cas on peut s'attendre à un assez bon accord entre les énergies d'activation diélectrique et de viscosité. De fait, Hasted, Ritson et Collie (48) et Magat (40) ont trouvé, dans le cas de l'eau, une concordance presque parfaite entre ces deux énergies d'activation.

Dans la seconde classe de liquides, où la durée de vie moyenne des complexes quasi-cristallins est supérieure au « temps de rotation gênée » à l'intérieur des complexes, cette concordance ne peut plus exister. Il peut rester cependant un certain parallélisme entre les deux phénomènes de relaxation diélectrique et de viscosité, car une distinction tranchée entre translation et rotation gènée dans le mouvement Brownien complexe du liquide est une vue de l'esprit commode, mais assez simpliste.

e) Molécules à groupements mobiles

Il existe enfin des molécules où des groupements dipolaires peuvent effectuer des rotations sans entraîner le reste de la molécule. Si une telle rotation du groupement isolé exige une énergie d'activation inférieure à la rotation de la molécule entière, c'est elle qui déterminera la fréquence critique de dispersion. L'énergie d'activation comprend dans ces cas deux parties, l'une intramoléculaire, indépendante du milieu environnant, l'autre intermoléculaire, déterminée par l'interaction avec le milieu ambiant. Considérons le cas des solutions: pour un solvant non-polaire et peu visqueux comme le benzène, c'est l'énergie d'activation intramoléculaire qui produira la séparation de ces corps en deux classes, ceux où la rotation affectera un groupement et ceux où elle impliquera la molécule entière. Une série de corps susceptibles de montrer de tels effets a été étudiée par Fischer (49). Il nous semble intéressant de remarquer que, si dans les cas du chlorure de benzyle (énergie d'activation de viscosité = 2,9 Kcal) et du p-dichloroxylène par ex., les temps de relaxation sont plus courts que ceux auquels on devrait s'attendre pour des molécules de cet encombrement (ce qui signifie que la dispersion diélectrique mesure essentiellement le temps de rotation des groupements CH_2Cl), il n'en est plus de même pour le 1,2-dichloroéthane. Or, on sait par ailleurs que la barrière intramoléculaire s'opposant à la rotation des groupements méthyle dans le toluène et le p-xylène est de l'ordre de 0,5 $\pm$ 0,5 Kcal (50), l'énergie d'activation de viscosité étant de 2,1 Kcal pour le toluène et le p-xylène. Par contre, la barrière s'opposant à la rotation interne est de l'ordre de 2,9 Kcal pour l'éthane (51) et le 1,1,1 — trichloroéthane (énergie d'activation deviscosité = 2,5 Kcal). Dans le 1,2-dichloroéthane elle doit être plus élevée (car dans l'éthane les deux positions trans et gauche sont équivalentes, dans le 1,2-dichloroéthane l'une est de 1,1 kcal plus favorable), tandis que l'énergie d'activation de viscosité n'est que de 2,3 Kcal. A ce mécanisme s'apparente le mécanisme de « retournement » (Umklappmechanismus) (53, 54) analogue à celui de l'ammoniaque, et qui paraît déterminer le temps de re-

laxation d'orientation de composés tels que la diphénylamine, le diphényléther, etc...

f) Résumé

En résumé, d'après les conceptions actuelles nous devons nous attendre à trouver

1. Dans les liquides comme dans les cristaux une dispersion de résonance.

2. Dans les cristaux moléculaires ne possédant pas de points de transition une dispersion de rotation de la molécule entière ou, dans quelques cas, du groupement polaire.

3. Dans les cristaux possédant des points de transition deux domaines de dispersions au-dessous du point de transition, un au-dessus.

4. Dans les cristaux ioniques une dispersion ionique, du type titanate, qui peut être liée aux cristaux eux-mêmes ou à des impuretés (ions interstitiels, défauts de réseau) (27) (54) (55A) (55B) (55C).

5. Dans les liquides pour lesquels la durée de vie des complexes quasi-cristallins est supérieure au « temps de rotation gênée » à l'intérieur de ce complexe, un domaine de dispersion dont la fréquence critique sera proportionelle à l'inverse de ce temps.

S'il existe une possibilité de rotation d'une partie de la molécule, on observera une rotation interne, ou une rotation de la molécule en bloc, selon l'ordre de grandeur des énergies d'activation mises en jeu.

6. Dans les liquides pour lesquels la durée de vie des complexes quasi-cristallins est inférieure au temps de rotation genée, on observera une dispersion dont la fréquence critique correspondra à l'inverse de la durée de vie des complexes. Une partie des molécules étant « libre » (le liquide pouvant être considéré dans ce cas comme un mélange de molécules libres et de molécules englobées dans des complexes), on observera un deuxième domaine de dispersion correspondant à la rotation des molécules libres.

7. Dans les liquides pour lesquels la durée de vie du complexe est égale au temps de « rotation gênée » les molécules se comporteront comme des « molécules libres ».

A la fin de cette discussion se posent deux questions importantes. Tout d'abord il faut se demander ce que signifie la présence dans un corps pur de deux temps de relaxation d'orientation simultanés. Deux possibilités d'interprétation s'offrent:

1) Une hypothèse presque immédiate semble avoir souvent été admise, au moins implicitement: si les passages par les cols de potentiel sont assez lents pour ne pas altérer sensiblement la distribution de Maxwell-Boltzmann, même au dessus de cols les plus bas et les plus larges, les molécules pourront franchir simultanément plusieurs de ces cols, s'ils existent, et l'on observera plusieurs « vitesses de réaction » correspondant à des énergies libres d'activation différentes.

2) Mais il est possible aussi, comme pour les réactions chimiques «en parallèle» où l'on n'observe jamais que la plus rapide (à moins que les vitesses ne soient comparables), que les effets de relaxation diélectriques soient en général uniquement dûs aux processus d'orientation les plus rapides. Il en résulte que l'on ne mesurera qu'un seul temps de relaxation dans le cas des molécules ellipsoïdales, ou dans celui des molécules à groupement polaire mobile. Dans ces dernières, le temps de relaxation sera caractéristique de la rotation du groupement polaire, ou de la molécule en bloc.

Si cette dernière hypothèse est correcte, l'existence de deux temps de relaxation simultanés peut être considérée comme la preuve de la présence statistique dans le corps considéré de deux espèces de molécules non-équivalentes. Exemples: dans un liquide, molécules « libres » et molécules engagées dans des complexes quasicristallins; dans un cristal, juste en dessous d'un point de transition, molécules entourées de structures à courte distance différentes (par suite des fluctuations importantes de structure au voisinage de ce « point critique »).

Si la première hypothèse était exacte, il y aurait toujours prédominance, surtout aux basses températures, des phénomènes les plus rapides, à grande fréquence critique, les changements d'orientation à grande énergie libre d'activation n'apparaissant qu'aux températures élevées. Or c'est exactement l'inverse que l'on observe dans la plupart des cas. Il semble donc que nous soyons nécessairement conduits à la seconde alternative. Il y a complète analogie — sauf, peut-être pour quelques cas exceptionnels — entre relaxation diélectrique et cinétique chimique.

Cette première question tranchée, il reste à préciser dans la mesure du possible le mécanisme de la relaxation des « molécules libres ».

Il existe des liquides polaires non-associés où toutes les molécules sont libres. L'expérience permet de mesurer leur temps de relaxation diélectrique. Si, connaissant le rayon a des molécules, on introduit ce temps dans l'équation (4) de Debye, on est conduit en général à calculer une viscosité de rotation η_{rot} différente de la viscosité macroscopique de translation η.

Dans le cas des liquides à liaisons H, dont les molécules s'associent en édifices quasi-cristallins relativement stables malgré les fluctuations incessantes, les choses sont un peu plus compliquées. Les molécules « libres » sont celles qui, dégagées momentanément des assemblages quasi-cristallins, peuvent pendant un certain temps tourner isolément. Mais, comme dans les liquides non-associés, cette rotation n'est pas réellement libre : elle est soumise à un frottement celui-ci correspond à la viscosité de rotation qui régnerait dans le liquide considéré s'il n'y avait aucune association par liaison H et peut être assez faible. Le seul moyen d'atteindre cette viscosité de rotation est, pour le moment, la mesure de la fréquence critique.

Dans le cas où l'on aurait rotation réellement libre, à une fréquence déterminée, on observerait une « dispersion de résonance ».

II. Resultats experimentaux

Voyons maintenant dans quelle mesure les conceptions théoriques que nous venons d'exposer permettent de comprendre et d'interpréter les résultats expérimentaux.

a) La glace et l'eau

L'eau et la glace sont les deux corps qui ont été le plus étudiés et pour lesquels nous possédons un assez grand nombre de données. Nous commencerons donc par eux, bien qu'à certains points de vue ces deux corps soient fort complexes. La dispersion dans la glace vient d'être réétudiée par Auty et Cole (56) (glace polycristalline) et par Humbel, Jona et Scherrer (57) (monocristaux). Les résultats de ces auteurs, plus précis que les résultats antérieurs de Errera (58), Granier (59), Wintsch (60), Smyth etHitchcock (61), Murphy (62) et Eder (63), les complètent sur certains points. En voici un bref exposé:

1. La constante diélectrique statique de la glace augmente énormément lorsqu'elle contient des traces d'impuretés ioniques. Ainsi Humbel, Jona et Scherrer trouvent une constante diélectrique statique de 200 à 500 Hz et $-10°$ C, quand ils préparent leur glace à partir de l'eau du robinet.

2. Il y a anisotropie de la constante diélectrique statique: celle-ci est légèrement plus élevée (104,8à $-5°$ C) parallèlement à l'axe optique que perpendiculairement à cet axe (91,2 à $-5°$ C). Pour la glace polycristalline la constante diélectrique statique est de 91,5 à $-0{,}1°$ C.

3. Elle augmente quand la température s'abaisse.

4. Entre 50 Hz et 16 KHz la glace possède un seul domaine de dispersion avec un temps de relaxation unique , puisque les points expérimentaux se placent parfaitement sur le demi-cercle de Cole et Cole.

5. A $-50°$ C et au-dessous on atteint le palier inférieur de dispersion qui coïncide à la limite de précision expérimentale près avec la valeur de 3,18 trouvée par Lamb (64) (65) (66), soit $\varepsilon_\infty = 3{,}2$ à 1,25 cm, et qui reste constante jusqu'à $-195°$ C.

6. D'après Auty et Cole (56) il est possible de représenter la fréquence critique comme une fonction exponentielle de 1/T entre 0 et $-50°$ C; d'après Humbel et coll. (57) jusqu'à $-35°$ C. D'après ces auteurs en effet, la fréquence critique au-dessous de $-35°$ C décroît plus lentement que ne l'indiquerait la loi exponentielle. L'énergie d'activation que l'on calcule à partir de ces données est de 13,2 kcal pour H_2O et de 13,4 kcal pour D_2O.

7. Les résultats de Lamb indiquent qu'il n'y a aucun domaine de dispersion d'orientation (c'est-à-dire dépendant de la température) à des fréquences approchant 24.000 MHz (1,25 cm).

8. L'écart entre cette valeur ε_∞ et la valeur $n^2_{opt.} = 1{,}72$ est réel.

9. Il existe d'autre part, d'après Cartwright (67), Rubens (68), Rubens et Ladenburg (69) dans la glace et dans l'eau deux bandes d'absorption situées respectivement à 60 μ et à 20 μ. La 2ème bande se déplace à 28 μ quand on passe de H_2O à D_2O. Ces bandes ont été identifiées par Magat comme correspondant aux bandes de vibration et de libration intermoléculaires découvertes par lui (70) (24) et Bolla (71) dans le spectre Raman. La bande située à 20 μ serait donc la bande correspondant à la polarisation par libration, et c'est cette libration qui explique l'accroissement de la constante diélectrique de $n^2 = 1{,}72$ à la valeur trouvée dans le domaine centimétrique.

La valeur absolue de la constante diélectrique statique de la glace, qui se trouve être indépendante du mécanisme de polarisation, sa variation avec la température et l'existence d'une légère anisotropie ont été prévues par Powles (72) (73). Remarquons toutefois que Powles n'a pas tenu compte dans son calcul de la polarisation par libration. Il est donc nécessaire d'ajouter $\Delta\varepsilon = 3{,}18 - 1{,}72 = 1{,}46$ à toutes ses valeurs calculées. On trouve alors $\varepsilon_0 = 78{,}8$ à 0° C pour le calcul en première approximation et $\varepsilon_0 = 104{,}5$ à 0° C pour le calcul poussé jusqu'à la seconde approximation, la valeur expérimentale étant $\varepsilon_0 = 104{,}8$ (57). Cette théorie concorde donc avec les points expérimentaux (2) et (3).

Aucune explication n'a encore été fournie pour l'influence très importante des impuretés sur la constante diélectrique. Etant donné que la structure de la glace est très peu dense, il nous paraît fort possible que cet effet soit dû à une polarisation ionique analogue à celle observée dans les titanates. Il serait intéressant de confirmer cette hypothèse.

Reste à déterminer le mécanisme de polarisation de la glace et à voir si celui-ci rend compte du fait que le temps de relaxation ne varie plus exponentiellement avec le température au dessous d'environ — 40°C.

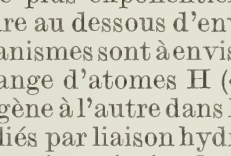
Deux mécanismes sont à envisager à priori.

1. Un échange d'atomes H (« saut ») d'un atome d'oxygène à l'autre dans le cas de deux oxygènes, reliés par liaison hydrogène (74).

2. Une rotation gènée de la molécule dans le cristal

La première hypothèse est sujette aux objections suivantes:

a) Si un tel « échange » de protons existe, il ne devrait pas s'observer dans la glace seule, mais toutes les fois qu'il y a une liaison hydrogène intense. En particulier, ce phénomène devrait se produire, avec une vitesse mesurable entre la quinone et l'hydroquinone. Or, Graguerov et Mikloukhin (75) ont mélangé la d_4-quinone



avec l'hydroquinone et n'ont pu détecter, au bout de plusieurs heures, aucune formation de hydro-d_4-quinone.

b) Un tel échange peut se faire soit par dessus une barrière de potentiel, soit à travers cette barrière par effet « tunnel » (Fig. 1).

S'il s'agissait d'un effet tunnel, le temps de relaxation de D_2O serait sensiblement plus long que celui de H_2O, ce qui n'est pas le cas. Auty et Cole trouvent un écart d'un facteur $\sqrt{2}$ entre les « facteurs de fréquence » de H_2O et D_2O et un écart de 0,2 Kcal entre les énergies d'activation.

S'il s'agissait d'un passage par dessus la barrière de potentiel, il faudrait s'attendre à une forte anharmonicité des bandes d'absorption infrarouges dont l'énergie d'excitation s'approche de l'énergie d'activation au sommet de la barrière (13,2 Kcal). Aucune bande d'énergie supérieure ne devrait exister. Or, on connaît dans la glace les bandes de vibration intermoléculaires correspondant aux harmoniques $3\nu_\sigma = 9430$ cm^{-1} et 9800 cm^{-1} = 26,6 et 28,1 kcal (76) à $3\nu_\sigma + 2\nu_\pi = 15600$ cm^{-1} = 44,5 Kcal (77). La barrière séparant les deux positions possibles de l'atome d'hydrogène dans la glace est donc très supérieure à 13,2 Kcal*).

Nous pouvons donc conclure que dans la glace la polarisation est due à une rotation de la molécule H_2O. Ceci est conforme d'ailleurs à l'accord trouvé par Bauer entre l'énergie d'activation de dispersion et la barrière de potentiel calculée sur la base d'une liaison hydrogène électrostatique et dont nous avons déjà parlé ($E_{calc.}$ = 12 à 13 Kcal**).

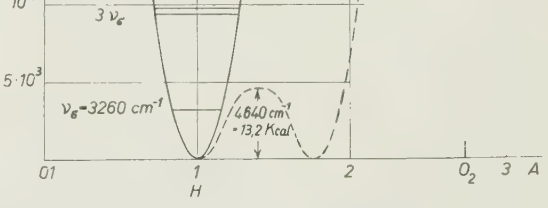


Fig. 1 Courbe de potentiel d'un atome d'hydrogène formant un pont. En trait plein courbe «réelle». En trait pointillé, une courbe à 2 minima, correspondant aux deux positions possibles dans le cas où un transfert de proton aurait existé.

*) Cet argument nous a été suggéré dans une discussion par un collégue américain dont nous avons malheureusement oublié le nom. Il n'est pas exclus que la situation soit différente dans d'autres cas, en particulier pour les liaisons H courtes.

) Le modèle utilisé dans ces calculs était assez grossier, mais des calculs effectués avec le modèle plus perfectionné de Lennard-Jones et Popple (Proc. Roy. Soc. A **205, 163, 1951) donnent en général des valeurs assez proches de celles que nous avions calculées. Une autre correction, résultant des calculs de Sokolov (Zh. expt. theoret. Fiz (U.R.S.S.) **23**, 315 (1952) ne peut pas encore être évaluée quantitativement.

Examinons maintenant pourquoi la fonction $\log \nu_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ n'est pas linéaire. Un tel phénomène a déjà été observé par Powles (28) dans le cas de HBr solide; il n'existe pas pour DBr. Cet auteur a attribué cette déviation à l'existence d'un effet tunnel à travers la barrière s'opposant à la rotation. Il paraît possible d'envisager une explication analogue dans le cas de la glace. Une décision pourrait être fournie par l'étude de la dispersion diélectrique de la glace lourde, où l'effet devrait soit être absent, soit apparaître à une température beaucoup plus basse.

Examinons maintenant le cas de l'eau. Voici encore les faits expérimentaux saillants:

1. La constante diélectrique statique de l'eau décroît, quand la température croît.

2. L'eau possède une dispersion diélectrique dans le domaine centimétrique (λ_c = 3,15 cm à 0°, 1,75 cm à 20° C). Le saut de fréquence critique à la fusion est de l'ordre de 10^6 cycles (78) à (88), (88A).

3. Cette dispersion obéit à la loi de Debye.

4. L'énergie d'activation est de 4,7 Kcal à 0° et décroît légèrement, quand la température augmente.

5. La constante diélectrique, extrapolée à très haute fréquence est $\varepsilon_{\infty 1} = 4{,}9$ (88); d'après d'autres auteurs elle est de 5,5 (48) ou de 4,1, mais toujours supérieure à la valeur de la glace $\varepsilon_\infty = 3{,}2$. Cette valeur de $\varepsilon_{\infty 1}$ croît avec la température d'environ 1 unité entre 0 et 60° C (89).

6. Comme dans la glace il existe dans l'infrarouge entre 15 et 100 μ plusieurs bandes d'absorption et l'indice de refraction croît de 1,33 à 2,07 (67) (69). Toutefois, chose remarquable, les coefficients d'absorption entre 50 et 200 μ sont plus élevés que dans la glace (67b); l'écart augmente avec les longueurs d'onde. Ceci est difficile à comprendre si l'on admet qu'il s'agit de polarisation de libration, car le nombre de molécules « libres », c'est-à-dire ne contribuant pas à ce type de polarisation, est certainement plus élevé dans l'eau liquide que dans la glace.

La constante statique de l'eau liquide et sa variation avec la température ont été calculées par Kirkwood (90) et Oster et Kirkwood (91). Sans faire aucune hypothèse particulière quant à la structure du liquide, il est possible à l'aide de la mécanique statistique de relier la constante diélectrique d'un liquide polaire au moment dipolaire μ des molécules qui le composent et au moment total $\bar{\mu}$, induit, en l'absence de champ extérieur, par une molécule d'orientation donnée. On trouve

$$\frac{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon - 1)}{9} = \frac{1}{v}\frac{4\pi N}{3}(\alpha + \mu\bar{\mu}/3kT) \quad [8]$$

où v = le volume molaire; N = le nombre d'Avogadro et α = la polarisabilité électronique, $\mu\bar{\mu}$ dépend de la fonction de distribution pour des paires de molécules $\varrho^{(2)}$; si l'on prend la moyenne sur toutes les orientation, $\varrho^{(2)}$ est identique à la fonction de distribution radiale, telle qu'on la détermine à partir de la diffraction de rayons X.

$$\mu\bar{\mu} = \mu^2 g = \mu^2 (1 + \int\int \cos\gamma\, \varrho^{(2)}\, dv dw \quad [9]$$

Si l'on traite le diélectrique entourant la molécule considérée comme un milieu continu, $g = 1$ et l'on retrouve l'équation de Onsager. Expérimentalement le paramètre de corrélation $g \neq 1$; $g > 1$ lorsqu'il y a association moléculaire à orientation parallèle de dipôles, $g < 1$ dans le cas contraire. Considérons des liquides à liaisons hydrogènes et admettons qu'il puisse y avoir rotation libre autour des liaisons H, mais non pas déformation de ces liaisons; on trouve en ne tenant compte que des premiers voisins:

$$g = 1 + z\cos^2\left(\frac{\widehat{HOH}}{2}\right) \quad [10]$$

où z est le nombre de voisins premiers obtenus expérimentalement à partir des courbes de diffraction des rayons X. On trouvera le résultat de ces calculs dans le Tableau 1.

Plus récemment Haggis, Hasted et Buchanan (73) ont amélioré ces calculs en supposant que l'eau est formée d'un ensemble de molécules « libres » et de molécules liées à 1, 2, 3, ou 4 voisins. Si l'on connaît à une température le % de liaisons rompues p, il est possible de déduire la variation de p avec la température à partir des données thermodynamiques (variation de l'énergie d'évaporation par ex.). En connaissant d'autre part p il est possible par des méthodes statistiques de calculer à chaque température les pourcentages n_i ($i = 0, \ldots, 4$) de molécules de chaque espèce et les g_i correspondants. En ajustant la valeur de p pour obtenir un bon accord à

0° C, ces auteurs ont pu représenter correctement ε_o en fonction de la température jusqu'au point critique de l'eau (370° C). Leurs résultats sont également reproduits dans le Tableau 1. Enfin, Lennard-Jones et Popple (92) ont calculé la variation de la constante diélectrique statique de l'eau avec la température en admettant que le nombre de liaisons hydrogènes rompues était très faible, mais que, par contre, la flexion de ces liaisons était importante. Cette hypothèse nous paraît peu probable, vu la présence dans les spectres infrarouge et Raman de l'eau de bandes correspondant à des molécules libres. Néanmoins les résultats de Lennard-Jones et Popple ont été aussi introduits à titre de comparaison dans le Tableau 1.

Tableau 1

(ε de l'eau)

t°C	obs.	K. et O.	L. J. et P.	H. H. et B.	n_4	n_3	n_2	n_1	n_0
0	88,2	84,2	71,9	89,0	72,4	20,0	6,0	1,5	0,1
25	78,2	78,2	63,8	78,3	67,0	23,2	7,6	2,0	0,2
60	66,6	72,5	53,0	65,6	58,5	25,8	11,0	3,8	0,9
100	55,4	—	—	53,7	49,8	28,3	15,0	6,0	1,5
370	9,7	—	—	7,4	0	0	0	0	100

Bauer (10) a été le premier à suggérer que la dispersion diélectrique dans l'eau liquide était produite par le mécanisme de désagrégation des complexes quasi-cristallins. En effet, vu la structure quasi-cristalline très prononcée de ce liquide, il est difficile de concevoir une discontinuité de la fréquence critique aussi considérable que 10^6 cycles, s'il s'agissait dans l'eau liquide du même mécanisme de rotation des molécules que dans la glace.

Cette idée a été reprise et développée par Magat (40) qui a montré que l'énergie d'activation de dispersion E = 4,7 kcal. coïncidait avec l'énergie de formation des molécules libres (4,5 kcal), telle qu'on la détermine à partir de la variation de l'intensité de bandes infrarouges de la molécule H_2O libre avec la température*). Elle a été perfectionnée récemment par Haggis, Hasted et Buchanan (73) (89). Ces auteurs admettent que les molécules

*) Signalons une erreur dans la Fig. 2 de ce mémoire. L'ordonnée représente le coefficient $\varkappa$ et non $n\varkappa$ pour tous les points situés à des longueurs d'onde supérieures à 1 mm. Par contre elle représente bien $n\varkappa$ dans le domaine infrarouge.

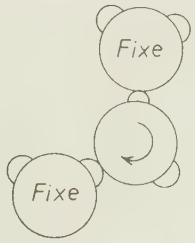


Fig. 2 Une molécule d'eau liée asymétriquement à deux autres (2 fois liée) est capable d'effectuer une rotation (presque libre).

libres (n_o) et les molécules liées par paires (n_1) peuvent effectuer des rotations gênées avec un temps de relaxation très faible. Ce sont elles qui seraient responsables de l'accroissement de la constante diélectrique de l'eau au-delà de la valeur 3,2 trouvée dans la glace, jusqu'à la valeur 4,0 trouvée par Rubens à 313 μ. La longueur d'onde critique pour les molécules deux fois liées asymétriquement (Fig. 1) se trouverait dans le domaine inexploré, entre 313 μ et 6,2 mm. L'orientation de ces molécules serait responsable de l'accroissement de la constante diélectrique de 4,0 à 5,5 (48) ou 4,9 (87). Nous reviendrons d'ailleurs sur ce point. La dispersion la plus importante, λ_c = 1,75 cm, serait due à la réorientation par rupture de liaison des molécules triplement et quadruplement liées qui constituent à 25° la grosse majorité (90 %). Le mécanisme déterminant la vitesse de cette réorientation, c'est la vitesse de conversion de ces molécules en molécules doublement liées d'une manière asymétrique.

Dans ce cas, le temps de relaxation sera donné par

$$\frac{1}{\tau} = 2\, n_3 f_1 (T)_1 e^{-\Delta E/RT} \qquad [11]$$

et on a pu montrer que ln $n_3\tau$ était une fonction linéaire de $\frac{1}{T}$, tandis que, rappellons le, ln τ ne l'est pas.

Cette théorie est très séduisante mais elle se heurte à quelques difficultés.

Ainsi, si l'on admet l'existence d'une dispersion entre 6,2 mm. et 0,313 mm., il faut s'attendre à ce que l'absorption pour ces deux longueurs d'onde soit supérieure à celle que l'on calcule à partir de la dispersion dans le domaine centimétrique. Or, voici les résultats expérimentaux et théoriques pour ces longueurs d'ondes et les longueurs d'onde voisines (Tableau 2).

Ce tableau 2 a été obtenu de la façon suivante:

Nous avons calculé d'une part la contribution de la première dispersion de l'eau aux longueurs d'onde indiquées soit $\varepsilon''^{(1)}_{calc.}$ D'autre part nous avons admis que le $\varepsilon''^{obs.}_{glace}$ dans l'infrarouge provenait des librations des molécules autour de leur position d'équilibre et existait par conséquent aussi dans l'eau. La somme, $\varepsilon''^{obs.}_{glace} + \varepsilon''^{(1)}_{calc.}$ représente donc l'absorption totale de l'eau aux longueurs d'onde considérées, telle que cette théorie permet de la prévoir. Cette somme, $\Sigma\varepsilon''$ dans le tableau, a été comparée aux valeurs effectivement observées dans le spectre IR de l'eau. On voit d'après la différence $\Delta\varepsilon'' = \varepsilon''_{obs.} - \Sigma\varepsilon''$ qu'il n'est plus possible d'admettre une contribution supplémentaire provenant d'un 2ème domaine de dispersion éventuel et ceci jusqu'à environ $\lambda = 0{,}1$ mm.

Tableau 2

λ mm	$\varepsilon''_{obs.}$	$\varepsilon''^{(1)}_{calc.}$	$\varepsilon''^{(glace)}_{obs.}$	$\Sigma\varepsilon''$	$\Delta\varepsilon$	Auteur
6,2	23,0	23,4	0	23,4	− 0,4	(88)
1,67	5,4	7,0	0	—	1,6	(68)
						d'après
0,313	1,08	1,33	?	1,3 ?	− 0,25	(68)
0,150	0,78	0,65	0,14	0,79	− 0,01	(67b)
0,100	0,74	0,42	0,18	0,60	+ 0,14	(67b)
0,060	1,02	0,26	0,60	0,86	+ 0,16	(67b)
0,050	0,94	0,21	0,56	0,77	+ 0,17	(67b)

Nous avons obtenu $\varepsilon''^{(1)}_{calc.}$ en posant $\varepsilon_o = 80{,}1$; $\varepsilon_\infty = 4{,}9$; $\lambda_o = 1{,}76$ cm.

On voit qu'il n'y a aucune dispersion du type Debye entre 6,2 mm et 0,150 mm. Il nous paraît peu probable que le temps d'orientation d'une molécule deux fois liées soit inférieur à 8.10^{-14} sec qui correspond à cette dernière longueur d'onde.

D'autre part, si dans son article de 1915 (68) Rubens indique pour l'eau à 313 μ un indice de refraction 2,07, ce qui conduit à $\varepsilon' = 4{,}1$, dans un article postérieur (93) il indique à la limite de l'infra-rouge $\varepsilon' = 5{,}15$, valeur s'intercalant entre 4,9 et 5,5 trouvée à partir de la dispersion dans le domaine centimétrique.

Reste donc à expliquer la différence entre ce nombre et la valeur 3,2 trouvée dans la glace. Il est possible que cette différence soit due à la contribution des molécules libres dont la dispersion d'orientation se trouverait au-dessous de 0,1 mm. et ne serait pas expérimentalement séparable de la contributiondes librations. Mais il est nécessaire d'admettre dans ce cas que la concentration des molécules libres est sensiblement plus élevée que celle admises par Haggis, Hasted et Buchanan (73). En effet, si l'on applique la formule d'Onsager

$$\varepsilon_o - n^2 = \frac{3\varepsilon_o}{2\varepsilon_o + n^2} \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{k\,T}$$

où N est le nombre de molécules/cc. contribuant à ce mécanisme de polarisation $N = n_o N_A/18$ et $\mu = 1{,}85$ leur moment en phase gazeuse, on peut en introduisant les valeurs expérimentales évaluer la valeur de N_o. En posant $\varepsilon_o = 4{,}9$, $n^2 = 3{,}2$, on obtient $n_o = 12{,}2\,\%$, valeur qui paraît trop élevée.

Il est évidemment possible que les molécules une fois liées participent à ce mécanisme mais, leur nombre étant assez faible (2% d'après Hasted), leur contribution ne suffit pas à expliquer l'écart $\varepsilon_o - n^2$. Il reste donc là une difficulté qui n'est pas encore résolue.

b) Méthanol

Le méthanol a été au moins aussi étudié que l'eau (1, 5, 6, 7, 82, 85, 88, 94 à 104). Mais tandis que dans l'eau nous disposons de valeurs concordantes de plusieurs auteurs, il n'en est pas de même pour le méthanol.

Même pour la constante diélectrique statique à 20° l'accord est loin d'être satisfaisant. Tandis que Äkerlof (94) trouve 32,2, la valeur donnée par Albright et Gasting (95) et que nous adopterons ici est de 33,7 (32,7 à 25° C). En ce qui concerne les valeurs mesurées à des fréquences plus élevées, il y a un désaccord extraordinaire entre les mesures des différents auteurs et même entre les mesures d'un même laboratoire faites à différentes fréquences. Les récentes données de Saxton et Lane (88) montrent que la courbe de dispersion construite par Dalbert, Magat et Surdut (105) sur la base des données antérieures est probablement fausse, et qu'en particulier la valeur de $\varepsilon_\infty = 1{,}95$ adoptée est trop basse; mais elles concordent trop peu entre elles pour permettre la construction d'une courbe de dispersion plus correcte. La situation est illustrée par les fig. 3 et 4, qui montrent les diagrammes de Cole et Cole pour 20° C (d'après divers auteurs) et à 25° d'après (103, 104). Il est évidemment impossible d'en déduire une valeur du palier inférieur ou de conclure qu'il s'agit d'une dispersion à temps

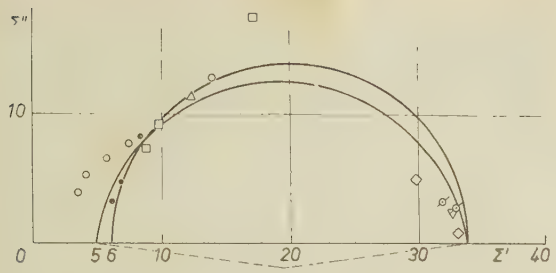


Fig. 3 Diagramme de Cole et Cole pour le méthanol à 20° C
- Saxton et Lane
- Bäz
- Slevogt
- Eckert
- M. I. T.
- Mizushima
- Potapenko
- Wildermuth

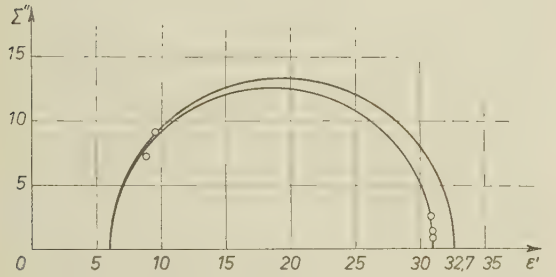


Fig. 4 Diagramme de Cole et Cole pour le méthanol à 25° C d'après (103 et 104).

de relaxation unique. La longueur d'onde critique donnée par Saxton (88) 11 cm paraît être légèrement meilleure que celle donnée par (105) et il est probable que $\varepsilon_\infty = 5$ à 6. Il y a concordance entre les données de Saxton et Lane et celles du M.I.T. et les valeurs obtenues par Bäz à des longueurs d'ondes inférieures à 9 cm. Nous n'avons pas tenu compte des valeurs de Tear obtenues avec des ondes très amorties et nécessairement erronées. — Pour le méthanol solide Smyth et McNeight trouvent $\varepsilon_\infty \sim 3{,}2$ (106A).

Du côté infrarouge nous disposons de données de Cartwright et Errera (106), qui ont déterminé le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction entre 50 et 151 μ. Ces deux grandeurs augmentent faiblement avec la longueur d'onde, n passant de 1,27 à 1,42. Une très faible bande d'absorption apparaît sur les courbes de transmission à 135 cm^{-1} (74 μ). Nous pensons qu'il s'agit là de la bande de vibration intermoléculaire, analogue à celle que l'on trouve dans l'eau vers 50 μ. Les bandes de libration, responsables de la polarisation de « libration », doivent se trouver à des longueurs d'ondes plus courtes.

En effet l'étude du spectre Raman des alcools par Berthelot (107) à différentes températures a révélé la présence d'un certain nombre de bandes qui ne peuvent pas être attribuées à des vibrations intramoléculaires et que nous avons rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 3.

Position des Bandes intermoléculaire dans l'eau et les alcools liquides.

Eau			Eau lourde		CH_3OH			C_2H_5OH		
Raman		I. R.	Raman		Raman		I. R.	Raman		I.R.
(cm^{-1})	μ	μ	(cm^{-1})	μ	(cm^{-1})	μ	μ	(cm^{-1})	μ	μ
200	50	50	180	55	151	66	74	160	62	76
500	20	20	350	28	460	22	—	358	28	—
700	14	14	500	20	667	15	—	530	19	—
(70)	(71)	(68)	(69)	(107)		(107)	(106)	(107)		(105)

Il nous paraît très peu probable que la polarisation par libration (ou de résonance) puisse être responsable de l'accroissement de la constante diélectrique du méthanol de sa valeur à 150 μ (1,96) à la valeur voisine de 6 observée dans le domaine millimétrique, comme le suppose Saxton. Le saut de la fréquence de librations en passant de l'eau au methanol ne saurait être aussi élevé. Des fréquences de libration dans le domaine millimétrique n'ont été trouvées que pour des corps non polaires ou très faiblement polaires (108) (109). Nous pensons que cette augmentation de la constante diélectrique est due plutôt aux molécules « libres », dont le nombre doit être plus grand que dans l'eau à la même température, ne serait-ce que parce que dans le méthanol on se trouve plus loin du point de fusion. D'autre part, le temps de relaxation de ces molécules libres pourrait bien correspondre à des longueurs d'ondes de 1 à 0,015 mm. Nous donnerons dans ce qui suit, d'autres arguments en faveur de cette hypothèse.

La dispersion principale (λ_c=11 cm à 20 °C) est probablement due, comme dans l'eau et les alcools supérieurs, à la désagrégation des microcristaux. Signalons, pour finir ce paragraphe, qu'une théorie de la constante diélectrique statique, analogue à celle développée pour l'eau a été donnée par Kirkwood et Oster (91) et par Harris et Alder (93).

c) Ethanol

Comme le méthanol, l'éthanol a été étudié un grand nombre de fois (1, 3, 7, 79, 85, 88, 94, 95, 96, 100, 101, 102, 104, 110—116, 120). Malheureusement, là aussi la concordance entre les différents auteurs est très mauvaise, à tel point qu'il est impossible de tracer un diagramme de Cole et Cole*).

La valeur de $\varepsilon_{\infty 1}$ ne peut être déterminée avec précision; la valeur la plus probable, qui se situe entre 4 et 4,5, est plus élevée que n^2 à 150 μ ($n^2 = 2{,}17$). Les interprétations de cet écart ainsi que de la dispersion sont les mêmes que pour le méthanol.

d) n-Propanol

Ici la situation sur le plan expérimental est nettement meilleure. En effet, on dispose pour ε' et ε'' d'une série de mesures à 20° de Girard et Abadie (8), à 25° des mesures du M.I.T. (104), ainsi que d'une série de points isolés dûs à d'autres auteurs (96, 102, 116, 111, 112, 117, 119), et surtout d'expériences de Cole et Davidson (120) effectuées sur le liquide surfondu aux basses températures (— 120 à — 156° C), ce qui permet de déplacer la dispersion dans le domaine des fréquences moins élevées, plus facilement accessible aux mesures.

Girard et Abadie (8) avaient déjà signalé que, dans le propanol, le premier domaine de dispersion ($\lambda_c = 100$ cm à 20°), était suivi d'un deuxième domaine de dispersion, situé à des longueurs d'onde plus courtes. Dalbert, Magat et Surdut (105), en se servant de l'ensemble des données disponibles, avaient trouvé que le premier domaine de dispersion peut être décrit par une courbe de Debye (à temps de relaxation unique) en posant $\varepsilon_o = 21{,}3$ et $\varepsilon_\infty = 4$.

Les données du M. I. T. (104) à 25° sont compatibles avec une telle représentation (exception faite du point correspondant à 3 cm), avec $\varepsilon_o = 20{,}1$ et $\varepsilon_\infty = 3{,}3$. L'énergie d'activation évaluée par (105) sur la base des données de Keutner (111) et Mizushima (96), est de 5,3 Kcal. Il est probable que le mécanisme de polarisation, là aussi, consiste en une désagrégation de complexes quasi-cristallins. Les mesures de Cole et Davidson ont non seulement confirmé l'existence du deuxième domaine de dispersion, mais encore montré que celui-ci était suivi (tout au moins aux températures étudiées, et qui sont pour la plupart au dessous de la température de fusion — 127° C), d'un troisième domaine de dispersion situé à des fréquences encore plus élevées. A — 145° C, où toute la courbe de dispersion a pu être étudiée, ces auteurs trouvent: $\varepsilon_{o1} = 67{,}4$; $f_1 = 84$ Hz $\varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{o2} = 5{,}70$, $f_2 = 18$ KHz $\varepsilon_{\infty 2} = \varepsilon_{o3} = 3{,}62$, $f_3 = 1$ MHz $\varepsilon_{\infty 3} = 2{,}94$. En portant les logarithmes des fréquences critiques en fonction de 1/T, les auteurs trouvent, non pas une droite, mais une courbe. Toutefois, nous avons porté $\log f_1 = f(1/T)$ en tenant compte, non seulement des valeurs de Cole et Davidson, mais aussi des valeurs obtenues antérieurement (105). On voit qu'il s'agit en réalité (Fig. 5), non d'une courbure mais de deux tronçons de droites qui se rejoignent au voisinage de la température de fusion du propanol, la pente étant plus élevée dans le liquide surfondu.

Tandis que ε_{o1} et ε_{o2} décroissent assez rapidement quand la température augmente, ε_{o3} croît. D'après les valeurs données par Cole et Davidson, il n'est pas impossible

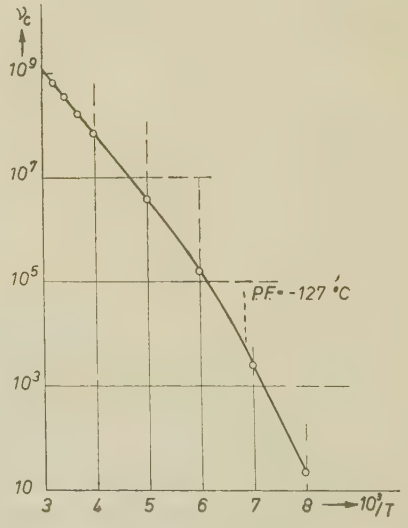


Fig. 5 Relation entre la fréquence critique et la température pour le n-propanol d'après les mesures de
Davidson et Cole
Keutner
Dalbert, Magat et Surdut (moyenne de divers auteurs).

*) Après terminaison de l'article nous avons pris connaissance de récentes recherches de Cole (R.H.), Hassion (F.X.) (Nature **172**, 213, 1953) sur l'éthanol en surfusion. En nous servant des mesures à —142,7°C nous avons pu calculer E_1=4,6 Kcal, valeur qui s'insère bien dans le tableau IV. Les mesures à— 162,0°C nous semblent douteuses à cause de l'addition de 1% d'eau au produit.

qu'au voisinage de + 20° C, les deux paliers ε_{o2} et ε_{o3} se confondent et possèdent une valeur égale à 4, en accord avec le résultat obtenu plus haut. Il n'est pas possible de déduire des données obtenues à basse température, la longueur d'onde critique pour le deuxième domaine de dispersion à 20° C. Mais, d'après la différence des fréquences entre les deux domaines à basse température et en supposant que l'écart se conserve, on s'attendrait à trouver λ_{c2} dans le domaine centimétrique. Ni l'indice de réfraction optique, ni la densité du propanol ne sont connus entre — 120° C et — 150° C et il est impossible de dire si ε_{o3} correspond à $n_D{}^2$; mais il nous paraît peu probable qu'il en soit ainsi, car il faudrait que, du fait de l'augmentation de la densité, $n_D{}^2$ passe de 1,92 (valeur à + 20° C) à 2,94 (— 145° C). Il existe probablement une différence provenant de la polarisation de libration.

L'interprétation des deux domaines de dispersion en haute fréquence ne saurait être donnée avec certitude, mais il n'est pas impossible qu'il s'agisse là de rotations de molécules libres et des molécules une fois liées, telles qu'elles ont été envisagées par Hasted dans le cas de l'eau.

Remarquons qu'entre — 120°C et —150°C, les trois domaines de dispersion présentent une légère distribution de temps de relaxation, variant irrégulièrement avec la température.

e) n-Butanol

Pour le n-butanol, nous disposons de nouveau d'un assez grand nombre de données concordantes. A 20°, les mesures de Slevogt (85), de Malsch (95A), de Szymanowski (112), de Drude (1), de Schmelzer (102), de Benoît (120), Sosinski (117) et Bruma (122) couvrent un domaine de 10 cm à 100 m. Bruma a trouvé à 9 cm: $\varepsilon' = 3{,}74$, $\varepsilon'' = 1{,}10$.

En se basant sur une partie de ces données, Dalbert, Magat et Surdut (105) avaient déduit un $\lambda_c = 125$ cm. La valeur plus exacte paraît être 115 cm (voir tableau 3). Aucune distribution de temps de relaxation n'a été observée. Les mesures à 10 et 16,5 cm suggèrent l'existence d'un deuxième domaine de dispersion, situé à des longueurs d'onde plus courtes. Il en est de même de la mesure de Crouch à 3 cm et à 25° C. Nous disposons en outre des données du M.I.T. (103, 104) et de trois valeurs de λ_c à 15°, 25° et 35° C, de Keutner*) (111), d'une valeur de λ_c à 9° C déduite des mesures de Szymanowski (112) et enfin de mesures de la courbe de dispersion à 0,7° C et à — 25° C de l'une d'entre nous (Mme Reinisch). La figure 6 montre que $\log \lambda_c = f(1/T)$ correspond à une droite dont on peut déduire l'énergie d'activation de dispersion $E_d = 7{,}85$ Kcal.

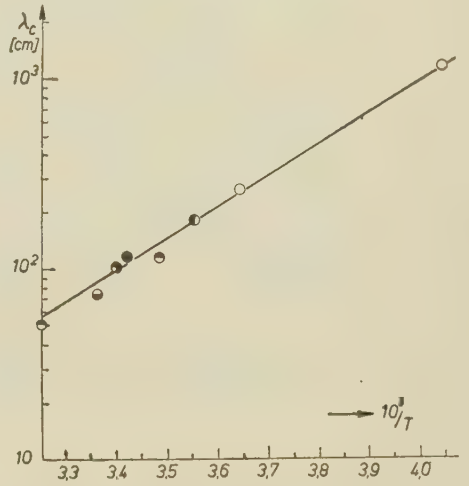


Fig. 6 Relation entre la longueur d'onde critique et la température pour le n-butanol.
⊙ Reinisch
◐ Szymanowski
◓ Kebbel
◔ Benoit, Kebbel
● Dalbert, Magat et Surdut (moyenne de divers auteurs).
M. I. T.

f) Iso-butanol

Pour l'iso-butanol, nous disposons des mesures de l'une d'entre nous (Mme Reinisch) à 0,7° C et de λ_c déterminé à partir des mesures de Szymanowski (112) ($\lambda_c = 182$ cm à 15° C) et de Girard et Abadie (124) ainsi que de points isolés à d'autres températures: Malsch (95A), Drude (1), Bayer (97), Mizushima (96) Szimanowski (112) dont l'accord laisse à désirer. La valeur de l'énergie d'activation est donc très incertaine, $E_d =$ 6,8 Kcal.

g) Alcools butyliques secondaire et tertiaire

Pour l'alcool butylique secondaire, on ne dispose que de deux points: Drude (1) à 19° C (73 cm) et Benoît (120) à 20° (16 cm). La valeur de Drude est nettement trop

*) Les valeurs de Keutner doivent être recalculées pour tenir compte de la différence entre ε_∞ réel et $\varepsilon_\infty = n^2_{opt}$.

élevée. Celle de Benoît tombe parfaitement sur un cercle de Cole et Cole avec ε_∞ et ε_0 (Tableau 4).

Pour l'alcool butylique tertiaire, il n'existe que des mesures à l'état solide de Meakins (125).

h) n-Pentanol

Pour le n-pentanol, nous disposons de mesures de l'une d'entre nous à 0,7° C et à 24° C (jusqu'à 30 MHz) et des longueurs d'onde critique λ_c données par Benoît (126) à 20° C, par Keutner (111) et par Szymanowski (112). L'accord entre les différents auteurs est très satisfaisant; on calcule une énergie d'activation de 8,8 Kcal. A 0,7° C, on n'observe pas de distribution de temps de relaxation. La constante diélectrique à la fin du premier domaine de dispersion $\varepsilon_{\infty 1} = 3{,}45$ est nettement plus grande que n^2 à 150 μ (2,15); l'existence d'au moins un autre domaine de dispersion est donc probable. Il existe une bande d'absorption peu prononcée à 120 μ (106).

i) Iso-pentanol

Pour l'iso-pentanol, nous disposons d'une série de mesures très étendue entre 20° C et le point de fusion (— 117° C) dans le domaine de 50 Hz à 4 MHz, effectuée par l'une d'entre nous (Mme Reinisch).

Les diagrammes de Cole et Cole montrent qu'il n'existe pas de distribution de temps de relaxation jusqu'à — 80° C et que la distribution reste très étroite au-dessous de cette température. Le palier inférieur du premier domaine de dispersion croît quand la température s'abaisse (3,2 à 0,7° C à 4,6 à — 110° C), comme Cole et Davidson l'avaient trouvé pour le propanol. Cette augmentation est moins rapide que celle de la constante statique qui, dans le même intervalle de température, passe de 18,0 à 36,5 (voir tableau 4).

Enfin, aux plus hautes fréquences, et à basse température, on voit apparaître un deuxième domaine de dispersion. Malheureusement, le nombre des mesures disponibles était insuffisant pour l'étudier en détail.

j) n-Hexanol

En ce qui concerne ce composé, les mesures de la longueur d'onde critique de Keutner à 15° C, 25° et 35° C, ainsi que les mesures de dispersion diélectrique de l'une de nous (Mme Reinisch) à —25° C et à — 40° C, semblent fournir une énergie d'activation de 8,3 Kcal. et une longueur d'onde critique d'environ 200 cm. Dans le domaine centimétrique, les mesures de Bruma à 9 cm ainsi que les valeurs trouvées par l'un de nous (Brot) à 3,22 cm fournissent les données énergétiques rassemblées dans le tableau 4 et caractérisant le second domaine de dispersion.

k) n-Heptanol

Pour le n-heptanol, nous disposons de mesures très étendues tant du point de vue fréquence que du point de vue température. En effet, Oppenheim (127) a étudié ce corps entre 50 Hz et 10 MHz à 50°, 25°, 0,7° et —34° C, tandis que Lebrun (128) l'a étudié à 25° C et 0° C entre 50 Hz et 10000 MHz. L'accord entre les deux séries de mesures est tout à fait remarquable, comme on le voit sur la figure 7. Il existe en outre des mesures de

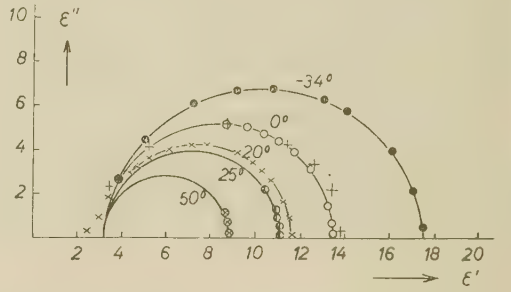


Fig. 7. Diagramme de Cole et Cole pour l'heptanol
○ Oppenheim
× Lebrun

Bruma (122) à 9,0 cm et de l'un de nous (Brot) à 3,22 cm entre 25 et — 75° C (P. F. = —35° C). Il apparait nettement, que le premier domaine de dispersion, avec un palier inférieur situé 3,10 ± 0,03 à 20° C et à 3,30 à 0° C (127) est suivi d'un second domaine de dispersion, dont le palier inférieur à 0° parait être situé vers 2,46 ± 0,02. A la cristallisation, les deux domaines de dispersion disparaissent, un nouveau domaine de dispersion apparait à des fréquences beaucoup plus faibles (≤ 1 Hz). La constante diélectrique du solide à la température de l'air liquide se trouve être 2,50 ± 0,02 d'après (127) au-dessous de 40 MHz et 2,32 d'après l'un de nous à 10000 MHz (voir Fig. 8). Nous ne pouvons pas dire si cette divergence est réelle, c'est à dire s'il existe une faible dispersion dans le solide située entre ces fréquences, ou si elle est due à des

Tableau 4.

Alcools à + 20° C

— OH	ε_{01}	$\lambda_{c_1}^{cm}$	$\varepsilon_{\infty 1} = \varepsilon_{02}$	$\lambda_{c_2}^{cm}$	$\varepsilon_{\infty 2}$	$\varepsilon_{solide}^{(t=-190°C)}$	n^2 I.R.	n^2 opt.	$E_1^{\neq}$ kcal	$S_1^{\neq}$ u.e.	$E_2^{\neq}$ kcal	$S_2^{\neq}$ u.e.
H	80,1	1,76	4,9	—	—	3,2	4,1 à 5,15	1,78	4,2	+ 6,5	—	—
CH_3	33,7	11,0	5 à 6	—	3,2(?)	3,2	—	1,77	—	—	—	—
C_2H_5	25,0	27,0	4 à 4,5	—	—	—	2,17	1,86	—	—	—	—
C_3H_7	21,3	100,0	4	—	2,9 (?)	—	—	1,92	5,3	+ 2,1	—	—
C_4H_9n	18,5	107	3,8	—	—	—	—	1,96	7,8	+ 11,0	—	—
C_4H_9 — 2	15,5	93	3,5	—	—	—	—	1,95	—	—	—	—
C_4H_9 — iso	18,6	149	3,1	—	—	—	—	1,95	6,8	+ 6,5	—	—
C_5H_{11} n	15,4	135	3,45	—	—	—	2,15	1,99	8,8	+ 13,3	—	—
C_5H_{11} iso	15,7	155	3,2	—	—	~ 2,0	—	1,98	8,9	+ 13,6	—	—
C_6H_{13}	12,7	~ 200	3,2	4,0	2,34	2,3	—	2,00	8,3	+ 10,9	3	+ 7,0
C_7H_{15}	11,7	272	3,1	5,7	2,45	2,5	—	2,02	8,5	+ 10,9	3,6	+ 8,4
C_8H_{17} n	10,3	340	3,1	6,4	2,30	2,39	2,16	2,04	8,9	+ 11,9	4,9	+ 9,2
C_8H_{17} d-n	10,4	349	3,1	7,8	2,38	—	—	2,04	8,6	+ 10,9	4,2	+ 8,5
C_8H_{17} — 2	8,1	320	3,1	3,9	2,37	2,36	—	2,03	12,2	+ 23,2	8,2	+ 21,0
C_9H_{19}	9,1	375	3,05	8,6	2,38	2,34	—	2,05	9,9	+ 15,0	5,5	—
$C_{10}H_{21}$	7,7 à 25°	316	3,13	10,0	2,41	—	—	2,07	—	—	—	—
$C_{12}H_{23}$	6,8	—	2,7	~ 3(?)	2,28	2,28	—	—	—	—	—	—
C_6H_{11} cyclo	16,8 à 25°	558	3,2	—	—	2,2	—	2,15	13,4	+ 26,2	—	—
éthyène glycol	41,0	21,4	5,7	—	—	—	—	2,04	—	—	—	—
propylène glycol	20 (extrapolé)	—	3,56	—	—	—	—	2,90	—	—	—	—
glycerol	~ 40	~ 280	4,2	—	—	—	3,55	2,18	—	—	—	—
formamide	111,5	4,5	2,2			—	—	2,09	—	—	—	—

Br	Bromures à + 25° C ε_0	ε_∞	λ_c^{cm}	$E_{kcal}^{\neq}$	$S^{\neq}$ u.e.	ε^{solide}	n^2_{opt}	— Cl	Chlorures à + 25° C ε_0	ε_∞	λ_c^{cm}	$E_{kcal}^{\neq}$	$S^{\neq}$ u.e.	ε^{solide}	n^2_{opt}
H	—	—	—	—	—		—	—		—	—	—		—	
CH_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_2H_5	— 9,20	2,70	0,8	1,53	—1,2	—	2,01	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3H_7	— 8,09	2,35	1,1	1,30	—2,8	—	2,05	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_9 n	— 6,93	2,35	1,7	1,49	— 3,0	—	2,07	—	—	—		—			—
C_4H_9 — 2	— 8,64	2,05	1,4	1,24	— 3,5	—	2,05	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_9 — iso	— 7,18	2,28	1,5	1,01	— 4,4	—	2,06	—	—	—			—	—	—
C_5H_{11} n	— 6,31	2,38	2,6	1,92	— 2,3	2,37	2,08	—	—	—		—	—	—	
C_5H_{11} iso	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_6H_{13}	— 5,82	2,28	3,3	2,29	— 1,6	—	2,09	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{15}	— 5,33	2,30	4,1	2,36	— 1,8	2,35	2,09	—	—	—	—	—	—	—	—
C_8H_{16} n	— 5,00	2,35	4,9	2,29	— 2,4	2,38	2,11	—	5,05	2,25	3,6	2,06-2,6		—	2,04
C_8H_{17} dn	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—
C_8H_{17} — 2	— —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{19}	— 4,74	2,30	6,1	2,34	— 2,7	2,25	2,11	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{10}H_{21}$	— 4,44	2,30	7,0	2,84	— 1,2	2,30	2,11	—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{23}$	— 4,07	2,24	8,6	3,07	— 0,9	—	2.12								
C_6H_{11} cyclo	— 7,92	2,70	3,3	1,47	— 4,3	—	2,23	—	—	—	—	—	—	—	—
									éthyl.-chlorure						
éthylène bromure	4,76	2,75	4,9	4,03	+ 4,4	—	2,36		10,16	2,50	1,32	2,11-0,4		2,55	2,08

erreurs expérimentales. Il faut remarquer que les pertes dans le cristal à 3000 MHz, quoique beaucoup plus faibles que dans le liquide immédiatement au—dessus du point de fusion, ne sont pas nulles ($\varepsilon'' \sim 0{,}001$).

Comme on le voit sur la Fig. 7, le premier domaine ne présente pas de distribution de temps de relaxation. Pour le deuxième domaine de dispersion, en combinant les différentes données, on trouve:

20° C $\lambda_c = 5{,}0$ cm
0° C $\lambda_c = 8{,}0$ cm

d'où $E_d = 3{,}6$ Kcal.

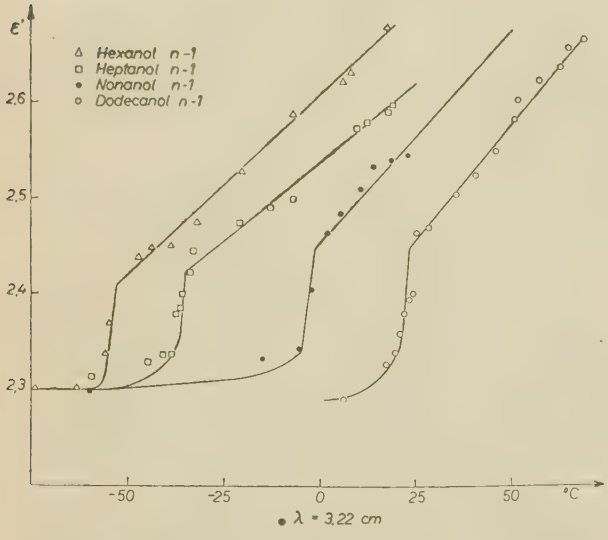


Fig. 8 Variation de la partie réelle de la constante diélectrique avec la température pour quelques alcools à 3,22 cm (2e domaine de dispersion). On voit la chute brusque à la cristallisation (Brot).

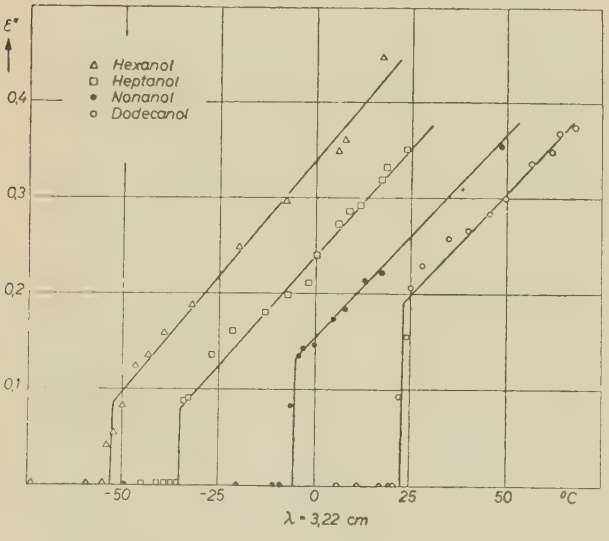


Fig. 9 Variation de la partie imaginaire de la constante diélectrique avec la température pour quelques alcools, à 3,22 cm (2e domaine de dispersion). On voit la chute brusque à la cristallisation.

l) n-Octanol 1

Le n-octanol a été souvent étudié d'une façon très détaillée. C'est d'ailleurs pour ce corps que Girard et Abadie (8) ont mis pour la première fois en évidence l'existence d'un deuxième domaine de dispersion.

Dalbert (129) a étudié l'octanol à 49°, 25°, 0,7° et − 15,5° C entre 50 Hz et 40 MHz, Lebrun (127) à 20° et 0° entre 50 Hz et 10000 MHz, Hamon et Meakins (130) entre 100 Hz et 100 KHz. Il existe là aussi des mesures de Bruma (122) à 9,0 cm ainsi que, dans le même domaine, des mesures plus anciennes et moins précises de Dalbert, Magat et Surdut (105), de Conner et Smyth (131) et de Smyth, Schneider et Magat (132). L'accord entre les diverses mesures récentes est très satisfaisant.

Comme nous venons de le dire, on trouve là aussi deux domaines de dispersion distincts. Tous les deux disparaissent brusquement à la cristallisation. Dans le solide apparaît un domaine de dispersion à une fréquence beaucoup plus basse quelques Hz (129, 106 A), avec un palier inférieur situé à $\varepsilon_\infty = 2{,}43 \pm 0{,}03$ atteint à une fréquence de quelques MHz.

A 10000 MHz, la constante diélectrique du solide est de 2,39, très voisine de celle mesurée à une fréquence plus basse. Dans le liquide à 20°, le palier inférieur du deuxième domaine de dispersion est de 2,36 (128), valeur suffisamment proche des valeurs précédentes pour conclure à leur identité.

Le premier domaine de dispersion donne en général des diagrammes de Cole et Cole à un seul temps de relaxation, sauf au voisinage immédiat du point de fusion. Le palier inférieur $\varepsilon_{\infty 1}$ est indépendant de la température, selon Dalbert, tandis que, selon Lebrun, il croît quand la température s'abaisse. L'énergie d'activation est de 8,85 Kcal. L'énergie d'activation caractérisant le second domaine de dispersion est de 4,9 Kcal. Cartwright et Errera (106) ont étudié l'indice de réfraction et les pertes de l'octanol-1 liquide entre 50 et 150 μ. Ils trouvent que ces deux grandeurs augmentent très faiblement mais régulièrement avec la longueur d'onde ($n^2_{50} = 2{,}16$, $n\varkappa = 0{,}031$), la moitié seulement de l'augmentation de l'absorption étant due à la contribution de la deuxième dispersion. Il faut donc s'attendre à trouver encore un domaine de dispersion entre 0,150 mm et 6,4 mm.

Corval et Reinisch (134) et Bruma (122) ont étudié le n-octanol-1-d. Les résultats sont très analogues à ceux obtenus avec l'octanol-1.

La longueur d'onde critique pour le premier domaine de dispersion coïncide

avec celle de l'octanol à la limite de précision près. Par contre, une certaine différence entre ces deux corps apparaît pour le deuxième domaine de dispersion (Voir tableau 4).

m) n-Octanol —2

Le n-octanol-2 a été étudié par Dalbert (129) dans le même domaine de fréquence que l'octanol-1 aussi bien à état liquide qu'à l'état solide où il forme un verre, et par Bruma à 3000 MHz (122). A l'état liquide, il existe deux domaines de dispersion. Le premier a comme palier inférieur $\varepsilon_{\infty 1} = 2{,}8$, sans que l'on puisse détecter une variation avec la température. La longueur d'onde critique à 20° C est légèrement plus courte que celle de l'octanol-1, $\lambda_c 20° = 320$ cm. Il existe une légère distribution de temps de relaxation, qui augmente quand la température s'abaisse. L'énergie d'activation est sensiblement plus élevée que pour l'octanol-1. Le deuxième domaine de dispersion a un palier inférieur de 2,37 (Bruma (122)) qui coïncide au voisinage immédiat du point de fusion avec la constante diélectrique du solide déterminée à 40 MHz (2,36 $\pm$ 0,06). La longueur d'onde critique λ_{c_2} à 20° est plus courte que celle de l'octanol-1 et l'énergie d'activation est plus élevée.

n) n-Nonanol

Le n-nonanol a été étudié par Lebrun (128) à 0° et 20° C entre 10 Hz et 10000 MHz et par l'un de nous (Brot) à cette dernière fréquence entre 20° C et — 25° C (P. F. = — 5° C). Pour ce corps, on trouve également deux domaines de dispersion à l'etat liquide disparaissant tous les deux au point de fusion.

Le premier domaine de dispersion ne montre pas de distribution de temps de relaxation. Son palier inférieur augmente quand la température s'abaisse ($\varepsilon_{\infty 1} =$ 2,95 à 20° et 3,20 à 0° C).

Le palier inférieur du second domaine de dispersion est de 2,38 $\pm$ 0,03, tandis que dans le solide, immédiatement au-dessous du point de fusion, on trouve à 3,24 cm $\varepsilon = 2{,}34$. Toutefois ε du solide parait décroître légèrement, quand la température s'abaisse.

o) n-Décanol

Pour le n-décanol, on ne dispose que des mesures de Lebrun (128) et de Girard et Abadie (8) dans un vaste domaine de fréquence et de Bruma (122) à 10 cm à 20° C; l'accord entre les différents expérimentateurs est assez satisfaisant.

p) n-Dodécanol

Le n-dodécanol liquide au voisinage du point de fusion a été étudié dans les deux états par Hoffman et Smyth (135) entre 0,5 et 50 KHz et par l'un de nous à 3,2 cm; une étude des pertes à l'état solide a été faite par Hamon et Meakins (134) à basse fréquence et par Bruma à 10 cm. Les données ne sont pas suffisantes pour construire une courbe de dispersion pour le premier domaine. Toutefois, à l'état solide à 15,3° C, on trouve $\varepsilon_\infty = 2{,}28$ à 50 KHz (131) et 2,29 à 10000 MHz ($n^2_D = 2{,}1$ (extrap.)) tandis qu'à l'état liquide, juste au-dessus du point de fusion (23° C) on trouve $\varepsilon' = 2{,}56$; $\varepsilon'' = 0{,}16$ à 9 cm et $\varepsilon = 2{,}50$; $\varepsilon'' = 0{,}19$ à 3,2 cm, les pertes disparaissant à la solidification. En se servant de ces données et en prenant $\varepsilon_{\infty 2} = 2{,}28$ on trouve $\varepsilon_{o2} = 2{,}67$ et $\lambda_c \simeq 3$ cm, nettement plus faible que dans le décanol. Il n'est pas impossible qu'il s'agisse là d'une troisième dispersion analogue à celle du propanol, mais rien dans l'état actuel des choses ne permet de l'affirmer.

r) Ethylène glycol

L'ethylène glycol a été étudié à 25° par le groupe du M.I.T. entre 10 KHz et 10000 MHz. Il parait exister une légère distribution des temps de relaxation, mais on ne voit aucune indication d'un deuxième domaine de dispersion. Toutefois, $\varepsilon_{\infty 1} =$ 5,7 étant très élevé ($n^2_D = 2{,}04$), il est probable que ce domaine de dispersion existe.

s) Propylène glycol

Le propylène glycol a été étudié à basse température (— 35,5; — 89° C) par Morgan (135) et surtout par Davidson et Cole (136). Les courbes montrent une certaine dispersion des temps de relaxation [$\varepsilon_o = 20$ (extrap.), $\varepsilon_\infty = 3{,}56$; $n^2_D = 2{,}9$].

Il est impossible de représenter log. ν_c comme fonction linéaire de $1/T$, et Davidson et Cole proposent une représentation $\nu_c = A$ exp. $[B/(T - T_\infty)]$ analogue à celle donnée par Seeberger pour les verres (voir plus loin). Il n'est pas possible non plus de représenter $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ par un cercle, comme on le voit sur la Fig. 8. Remarquons qu'un tel comportement au voisinage du point de solidification des

composés formant des verres a été aussi observé par l'une d'entre nous pour l'alcool isoamylique (Reinisch). Davidson et Cole le retrouvent d'ailleurs avec un autre corps formant des verres: le glycerol.

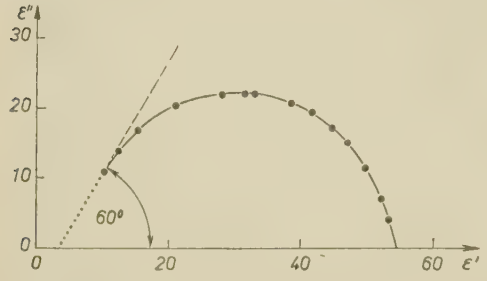


Fig. 10 Diagramme de Cole et Cole pour le propylène glycol à — 69° C d'après Cole et Davidson. Cet aspect du diagramme paraît être typique pour les corps formant des verres au voisinage du point de solidification.

t) Glycerol

Le glycerol a été étudié à basse température par White et Morgan (137) et par Davidson et Cole (136). Les résultats sont très analogues à ceux obtenus avec le propylène glycol. A des températures plus élevées, il existe des données de Bock (138) (à 136 cm), de Graffunder (139) (440 m), de Mizushima (96), de Seeberger (101) (12,6 et 14 cm) et de Kozlobaev (140). A partir des données de Bock et de Seeberger ($\lambda_c = 126$ cm à 25,5°, $\lambda_c = 12{,}6$ à 49°) il est possible d'evaluer λ_c à 20° (~ 280 cm) et l'énergie d'activation qui, toutefois, varie avec la température. Seeberger en effet propose d'écrire pour les verres: $\lambda_c = e^{-c(T_1 - T_2)}$.

D'après Davidson et Cole, le palier inférieur de la première dispersion est de 4,2 (à — 70°) tandis que d'après Liebisch et Rubens (93A) $\varepsilon_{313\,\mu} = 3{,}55$ à 20°, valeur qui est en bon accord avec les mesures de Cartwright et Errera à 150 μ.

u) Cyclohexanol

Le cyclohexanol, mesuré par l'une de nous dans le domaine métrique et kilométrique à l'état liquide et surfondu, a fourni une longueur d'onde critique nettement plus élevée que celle trouvée pour les alcools aliphatiques. L'énergie d'activation, ainsi que l'entropie d'activation sont également très élevées. Le diagramme de Cole et Cole indique une dispersion à temps de relaxation unique et donne un palier inférieur de 3,2. D'autre part, le cyclohexanol solide possède à la température de l'air liquide, une constante diélectrique égale à environ $2 = n^2_{opt}$. Il est par conséquent certain qu'une deuxième dispersion existe dans le liquide à des fréquences plus élevées que celles de nos mesures.

III. Bromoparaffines

Il nous paraît intéressant de comparer les résultats relatifs aux alcools à ceux que Smyth et collaborateurs ont obtenus pour les bromures correspondants (123, 141 à 150) par des mesures faites à l'état liquide, entre 0 et 75° C, à 1,27, 3,22 et 10 cm ainsi qu'à 520 KHz et à l'état solide (151, 152).

Dans tous ces bromures on trouve un seul domaine de dispersion situé dans la région centimétrique (voir tableau 4) et présentant une distribution de temps de relaxation assez notable, cette distribution devenant plus étroite quand la température augmente.

Il est remarquable que, comme pour les alcools, les paliers inférieurs de la dispersion sont souvent plus élevés que le n^2_{opt} et égaux à la constante diélectrique du solide après la fin de la dispersion. Il faut donc s'attendre à trouver dans les bromures une dispersion supplémentaire aussi bien dans le liquide que dans le solide, à des longueurs d'ondes situées entre 1,2 cm et le visible. Smyth attribue cet écart à la polarisation atomique, résultant des vibrations intramoléculaires. Malheureusement, les indices de réfraction des bromures dans l'infrarouge proche ne sont pas connus.

Il nous parait toutefois remarquable que ce palier soit pratiquement identique pour les alcools et les bromures correspondants, les moments électriques étant d'ailleurs assez voisins 1,6 — 1,7 D pour les alcools, 1,9 —2,1 D pour les bromures.

D'autre part, et ceci est un point sur lequel nous aurons à revenir, ε_∞ des solides se rapproche de n^2_D au fur et à mesure que la chaîne s'allonge.

La dispersion à l'état solide n'a pas été étudiée systématiquement. Du fait que les températures de fusion des bromures sont plus basses que celles des alcools correspondants, on peut s'attendre à trouver la zone de dispersion à des fréquences inférieures à 500 Hz., fréquence la plus basse utilisée par Smith. En tout cas, il y a une forte discontinuité de la fréquence critique au point de fusion.

Une différence très importante entre bromures et alcools apparaît toutefois si l'on considère les entropies d'activation qui sont négatives dans les bromures (état de transition plus ordonné que l'état initial) et positives pour les deux domaines de dispersion des alcools (état de transition moins ordonné que l'état initial), ce qui paraît plus normal (153).

Si nous comparons les énergies d'activation, nous trouvons qu'elles sont plus basses pour les bromures que pour les alcools correspondants, qu'il s'agisse du premier ou du deuxième domaine de dispersion.

Enfin, les énergies d'activation de viscosité sont plus élevées pour les bromures que les énergies d'activation de dispersion (pour C_8H_{17} Br, $E_v = 3{,}75$ Kcal; $E_D = 2{,}29$ Kcal) (149), tandis que dans le cas des alcools, elles s'intercalent entre les énergies d'activation de la première et de la deuxième dispersion (ainsi, pour $E_v = 6{,}4$ Kcal, $E_{d_1} = 8{,}6$ Kcal, $E_{d_2} = 4{,}9$ Kcal).

IV. Chloroparaffines

Les mesures sur les chloroparaffines sont beaucoup moins nombreuses. Quelques-unes (chlorure octylique, ethylène chlorure) ont été étudiés par Smyth et collaborateurs (141—150) (voir tableau 4). D'autre part, Fischer et Klages (154) ont déterminé ε' entre 10 et 200 cm pour les chlorures d'octyle, de décyle, de lauryle et de cétyle. Ils trouvent une distribution très importante du temps de relaxation, mais comme on ne dispose ni de ε'' ni de la courbe complète, il est impossible de déduire λ_c ou ε_∞.

V. Formamide

La dispersion diélectrique de la formamide a été étudiée par Bourdoun et Kanter (155) à 20° entre 501 et 1,6 cm. En combinant ces valeurs avec la constante diélectrique statique, déterminée par Leader (156), on obtient un diagramme semi-circulaire de Cole et Cole avec $\varepsilon_\infty \simeq 2{,}2$, tandis que $n^2_{opt} = 2{,}09$. Il parait donc que dans ce corps très polaire ($\mu = 3$ D) mais ne formant pas de liaisons hydrogène, il n'existe qu'un seul domaine de dispersion, la constante diélectrique tombant à la valeur optique ou presque.

VI. Esters

Une autre série de corps, pour lesquels on possède des courbes de dispersion complètes, sont les esters. Une série d'esters, (les acétates d'éthyle, d'isoamyle, de cétyle et d'octadécyle, les stéarates de décyle et de cétyle, les mono-di- et tri-stéarines, les dimyristates, dipalmitate et distéarate d'éthylène) ont été étudiés par Mc Geer, Curtis, Rathmann et Smyth (157) à 1,25; 3,22; 10 et 577 cm entre 3 et 90° C.

Tous ces corps à l'état liquide ont un domaine de dispersion à des longueurs d'onde centimétriques. Toutefois, les paliers inférieurs $\varepsilon_{\infty 1}$ sont nettement plus élevés que n^2_{opt} (à l'exception peut-être du cétylstéarate), indiquant l'existence d'au moins un autre domaine de dispersion. Le palier de l'éthylacétate se trouve à 2,48, tandis que pour le bromure d'amyle on trouve $\varepsilon_\infty = 2{,}38$. Les diagrammes de Cole et Cole montrent l'existence d'une distribution de temps de relaxation assez considérable.

D'autre part, les esters méthyliques des acides gras à longues chaînes, montrent dans ce même domaine une dispersion aussi bien à l'état liquide (laurate et myristate de méthyle (122), sebaçate de dibutyle et de dioctyle (M.I.T. 1952)), qu'à l'état solide.

En effet, Dryden et Jackson (158) ont trouvé dans le palmitate de méthyle solide à 20° (P. F. = 27° C), une dispersion avec $\lambda_c \sim 7{,}5$ cm. Ils ont cru en outre que la variation de l'indice de réfraction indiquait une dispersion optique normale et ont interprété celle-ci comme une dispersion de résonance. Toutefois, les expériences ultérieures de Jackson (159) dans une très vaste gamme de fréquences, 50 Hz à 5.10^{10} Hz, ont montré que l'indice de réfraction décroissait continuellement entre 10^9 et 5.10^{10} Hz, ce qui rendait l'interprétation précédente peu probable. Jackson a trouvé en outre un deuxième domaine de dispersion moins important, situé vers 6.10^7 Hz. Cook et Buchanan (160) ont étudié le déplacement de la dispersion centimétrique avec la température et ont trouvé, en effet, que ce déplacement, s'il existe, est très faible entre + 22 et — 20°, mais que l'importance de ε'' diminue quand la température s'abaisse, ce qui n'est pas compatible avec l'hypothèse d'une dispersion de résonance. Enfin, Dryden et Welsh (161) ont étudié la dispersion du méthylpalmitate, du méthylstéarate et du méthylbéhénate entre 100 Hz et 24000 MHz à 25,2 et — 18° C. Ces auteurs confirment l'existence de deux domaines de dispersion dans tous ces composés, l'importance des deux diminuant

quand la température s'abaisse. Les fréquences critiques se déplacent avec la température, mais dans le domaine basses fréquences (1—100 MHz) plus rapidement que dans le domaine hautes fréquences (2000 MHz). Une dispersion dans le même domaine de fréquences a été observé par Buckingham (162) sur le béhénate d'éthyle et par Morgan et White (163) sur l'abiétate d'éthyle ($\nu_c \sim 10^7$ à 20°, extrapolé).

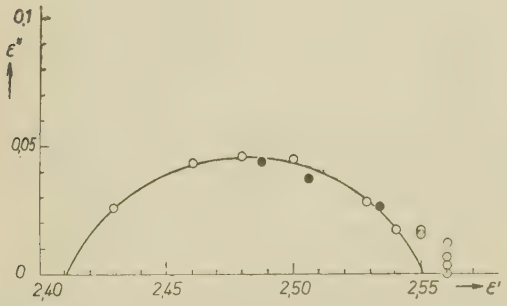


Fig. 11 Diagramme de Cole et Cole pour la dispersion du palmitate de méthyle dans le domaine centimétrique (18° C).
○ Jackson
● Cook et Buchanan.

Du fait que la position du premier domaine dépend d'une manière très marquée de la longueur de la chaîne tandis que celle du deuxième n'en dépend que très peu, ils concluent que le premier domaine correspond à la rotation de la chaîne entière, et le second à la rotation d'un segment, toujours le même dans les trois esters. Il y aurait donc deux mécanismes de relaxation en parallèle, ce qui d'après ce que nous avons dit dans la partie théorique est peu probable. En outre, c'est le domaine de haute fréquence qui parait persister seul à l'état liquide et il parait invraisemblable que ce soit un mécanisme de rotation d'ensemble qui soit éliminé à la fusion. D'ailleurs le domaine de dispersion reste le même, quelle que soit la position de l'oxygène. Nous pensons donc que l'interprétation est différente. En effet, Dryden et Welsh signalent que l'importance relative des deux domaines dépend de l'histoire de l'échantillon. Si, au lieu de préparer l'échantillon par cristallisation, ils le préparent à partir du produit fondu, l'importance de la dispersion basse fréquence s'accroît, tandis que celle de haute fréquence diminue. Ceci est en accord avec l'observation de Bruma (122) qui, ayant préparé son échantillon par ce dernier procédé, trouve à 9 cm une valeur de tg δ nettement inférieure (0,13) à celle observée par d'autres auteurs (0,18). Toutefois, si l'on attend assez longtemps, l'équilibre se rétablit. Dryden et Welsh relient cette observation à l'existence d'un dimorphisme dans les esters (164) à chaîne longue. Or, nous savons par ailleurs (p.103ff.) que, dans des corps possédant des points de transformation, il peut exister, au voisinage du point de tranformation, deux domaines de dispersion distincts, les structures locales pouvant être différentes. Ceci nous paraît d'autant plus probable que l'une des dispersions se situe à l'endroit où se trouve la dispersion des esters liquides, qui persiste pour ainsi dire à l'état solide. Or, un phénomène pareil a déjà été observé par Dalbert (129) sur le n-octanol-2.

Le deuxième domaine de dispersion du méthylpalmitate possède une distribution de temps de relaxation très large à 20°C (Fig. 9); par contre, à 18° il parait obéir à une formule de Debye (161). Les résultats sur quelques esters types sont résumés dans le tableau 5.

VII. Acides Gras

Parmi les acides gras liquides étudiés jusqu'à présent, seul l'acide acétique (122, 166) possède une dispersion notable dans le domaine étudié. Ceci n'a rien d'étonnant d'ailleurs, car seuls les acides formique, acétique et propylique ont tendance à s'associer en chaîne; les acides venant après l'acide valérique s'associent par paires (167) et forment par conséquent des ensembles non polaires .

Malheureusement, Girard et Abadie ne donnent pas dans leur mémoire les valeurs numériques, mais uniquement le rayon de la sphère équivalente calculé par les équations de Debye. A partir de la valeur donnée par Bruma à 9 cm et de la constante statique, on ne peut que prévoir un $\lambda_c \sim 1$ à 9 cm et constater qu'il existe probablement une distribution de temps de relaxation très importante.

Pour les acides supérieurs, on déduit du tableau suivant (tableau 6) qu'un domaine de dispersion doit se trouver à des fréquences supérieures à 3000 MHz. D'autre part, l'écart entre ε_∞ des solides et n^2, suggère l'existence d'une dispersion dans l'infrarouge.

Tableau 5

Esters

Liquides	T°C	ε_0	λ_c^{cm}	ε_∞	n^2_{opt}	$E^{\mp}_{kcal}$	$S^{\mp}_{ue}$
acétate d'éthyle	+ 20	6,04	0,9	2,48	1,89	1,7	— 1,02
acétate d'isoamyle	+ 20	4,72	1,6	2,31	1,96	1,8	— 1,7
acétate de cétyle	+ 35	3,19	2,5	2,24	2,06	2,1	— 1,95
stéarate de cétyle	+ 60	2,61	3,8	2,13	2,08	4,0	+ 2,4
abiétate d'éthyle	+ 20°	3,96	2750	2,65		39,1	+ 111

Solides	T°C	ε_{01}	$\lambda^{cm}_{c_1}$	$\varepsilon_{01} \parallel \varepsilon_{02}$	$\lambda^{cm}_{c_2}$	$\varepsilon_{\infty 2}$	$E^{\mp}_{1\,kcal}$	$S^{\mp}_{1\,u.e.}$	$E^{\mp\,kcal}_2$	$S^{\mp}_{2\,u.e.}$
palmitate de méthyle	+ 20°	2,58	—	2,55	~ 8	2,41	—	—	—	—
stéarate de méthyle	+ 25°	—	860	—	11	—	11	+ 16,8	5	+ 5
béhenate de méthyle	+ 25°	2,6	5440	—	11	—	17	+ 32,9	5	+ 5

Dérivés benzèniques

	T°C	ε_0	λ_c^{cm}	ε_∞	n^2_{opt}	$E^{\mp}_{kcal}$	$S^{\mp\,u.e.}$
alcool benzylique	~ 20°	13,6	43	4,0	2,37	—	—
chlorobènzena	25°	5,63	3,3	2,65	2,33	2,06	— 1,4
bromobenzéne	25°	5,39	2,6	2,67	2,42	2,24	— 1,7

Tableau 6.

20° C

Acide	500—3000 c/sec ε'		10 cm ε'	10 cm ε''	n^2_D
Acétique	6,76	(169)	4,72	0,95	1.86
butyrique	3,00	(168)	2,96	0,14	1,95
octanoïque	2,446	(169)	2,44	0,05	2,04
palmitique (60°)	2,18	(169)	2,19	10^{-3}	2,04
stéarique (66°)	2,13	(169)	2,18	10^{-3}	2,05

Signalons toutefois, qu'Aref'ev (169) a trouvé dans l'acide palmitique solide à 254 cm une constante diélectrique plus élevée et de faibles pertes qui, à cette longueur d'onde, atteindraient leur maximum vers 40° C.

Les données en basses fréquences que nous donnons, sont celles de Piekara (167, 168).

VIII. Derivés Benzéniques

Les mesures que Smyth et collaborateurs (141 à 147) ont effectuées sur le chloro- et le bromobenzène liquides montrent une dispersion sans distribution de temps de relaxation dont les longueurs d'onde critiques sont 3,3 cm et 2,6 cm respectivement. Les énergies d'activation correspondantes sont faibles, les entropies négatives. Le palier inférieur de la dispersion est légèrement supérieurs à n^2. Pour l'alcool benzylique liquide, nous possédons des mesures de Girard et Abadie (170) mais elles sont difficilement utilisables du fait que ces auteurs ne fournissent par les grandeurs mesurées, mais seulement des grandeurs réduites sans indiquer les valeurs des coefficients de réduction. Il semble qu'à la température ambiante, il y ait une légère distribution de temps de relaxation; la longueur d'onde critique serait, d'après notre interprétation des mesures, égale à 43 cm. ε_∞ de cette dispersion est supérieur à n^2: il y a donc une ou deux zones de dispersion supplémentaires dont l'une semble d'ailleurs s'amorcer à l'extrême limite du domaine de mesure de Girard et Abadie. Signalons que nous avons pris pour ε_o la valeur fournie par Gundermann (171). D'autre part, Farkas (172) a mesuré la partie réelle de la constante diélectrique à 73 cm; la valeur ainsi trouvée concorde avec les mesures de Girard et Abadie.

En ce qui concerne le nitrobenzène, nous disposons de mesures de Girard et Abadie (170), de plusieurs points du M.I.T., d'une détermination à 3,16 cm effectuée par Le Bot et Le Montagner (173) ainsi que de la valeur de la constante statique, donnée par Lattey et Gatty (174). Toutes ces mesures sont en piètre concordance. Nous avons basé nos calculs de la fréquence critique sur la mesure à 3,16 cm ainsi que sur la constante statique, et nous avons supposé l'existence d'un seul temps de relaxation par analogie avec ce qui se passe dans les autres dérivés benzéniques. Dans ces

conditions $\lambda_c = 14$ cm et $\varepsilon_\infty = 6{,}5$, c'est à dire, non seulement supérieur à $n^2 = 2{,}41$, mais aussi à la constante diélectrique du solide. Celle-ci serait en effet de 3,5 à $-100°$ d'après Piekara (175).

Discussion

L'ensemble des résultats que nous venons d'énoncer montre que la situation est plus complexe qu'elle ne le paraissait il y a quelques années encore. En particulier l'existence d'une distribution de temps de relaxation et le fait que le palier inférieur de la dispersion dans le domaine centimétrique ne coïncide pas avec le carré de l'indice de réfraction optique rendent pratiquement inutilisables les mesures effectuées à des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que la longueur d'onde critique. De même, sont difficilement utilisables les données ne portant que sur l'une des deux parties de la constante diélectrique complexe: ces données en effet ne peuvent servir que dans la mesure où, donnant les pertes en fonction de la température, elles comportent l'indication de la température à laquelle les pertes passent par un maximum pour la longueur d'onde de l'expérience (Keutner, Szymanovski).

Doivent être aussi considérés comme suspects les résultats obtenus avec les ondes fortement amorties (176). C'est l'ensemble de ces considérations qui a déterminé le choix des corps que nous examinons dans cet article.

Voyons maintenant quels sont les mécanismes de relaxation qui sont responsables des différents domaines de dispersion effectivement observés, ou dont l'existence est probable.

Nous avons déjà dit que la valeur de la constante diélectrique des liquides à la fin du domaine de dispersion centimétrique coïncide en général (seuls la formamide et le nitrobenzène paraissent faire exception) avec la constante diélectrique des solides à la fin de leur dispersion, quand cette dispersion est unique et se trouve dans le domaine kilométrique. Du fait que cette valeur est supérieure à $n^2_{opt.}$, il résulte qu'une dispersion doit se trouver dans le domaine infrarouge. Pendant longtemps (177) on a attribué cette différence à la « polarisation atomique » considérée comme provenant de vibrations intramoléculaires. Ce point de vue nous semble insoutenable. En effet, dans tous les cas où l'on connait l'indice de réfraction à $20-300$ μ, on trouve que vers 20 μ cet indice est voisin de l'indice de réfraction optique. Or, pratiquement, toutes les vibrations intramoléculaires sont situées à des longueurs d'onde plus courtes. L'indice de réfraction augmente légèrement, ou reste constant dans l'intervalle de $50-150$ μ. L'absorption augmente dans ce domaine, ou passe par un maximum. La dispersion en question se situe donc entre 50 μ et 1 cm; c'est à dire dans la région où se trouvent les fréquences de libration et ceci aussi bien dans les solides que dans les liquides.

Il s'agit donc, d'après nous, de la « polarisation de libration ». Cette conception permet aussi de comprendre pourquoi l'écart entre ε_∞ et n^2_D diminue quand la chaîne paraffinique s'allonge (pour l'acétate d'éthyle, $\varepsilon_\infty - n^2_D = 0{,}59$ et pour l'acétate de cétyle 0,18). Le nombre de dipôles par cm^3 diminue, tandis que, d'après la théorie de la polarisation atomique, cette observation n'est pas explicable.

Remarquons toutefois, qu'il nous paraît incompréhensible que la polarisation de libration n'existe pas dans la formamide. Elle existe par contre dans les alcools, les bromures, les esters et les acides.

Le fait que dans les bromures, les esters liquides, il existe un seul domaine de dispersion situé à des fréquences très élevées, et que l'entropie d'activation est faiblement négative, nous incite à conclure qu'il s'agit d'un mécanisme de rotation de molécules isolées entraînant dans une certaine mesure les molécules voisines. C'est à dire que dans ces cas la durée de vie du complexe quasi-cristallin est du même ordre de grandeur que la durée d'une «rotation gênée» des molécules. Cette coïncidence des deux mécanismes peut éventuellement expliquer la largeur de la distribution des temps de relaxation.

Le cas des alcools liquides est plus complexe, car on y rencontre deux domaines de dispersion dont celui situé à haute fréquence se scinde en deux à basse température au moins dans un cas.

Nous avons déjà proposé une hypothèse concernant le mécanisme responsable du domaine de dispersion basse fréquence: destruction de complexes quasi-cristallins, particulièrement stables par suite de l'existence de liaisons hydrogènes. Ce mécanisme paraît être spécifique aux corps formant des liaisons H, car il ne se retrouve ni pour les bromures, ni pour les chlorures, ni pour

les esters. L'étude du phénol, qui n'a pas encore été faite, pourrait être très instructive et nous comptons l'entreprendre dans un très proche avenir.

Examinons maintenant les caractéristiques du deuxième domaine

a) Il n'existe que dans les liquides. Dans les alcools solides, la dispersion se fait par un seul mécanisme, ε_∞ (solide) étant égal à $\varepsilon_{\infty 2}$ (liquides).

b) La disparition de cette dispersion a lieu brusquement à la cristallisation.

c) L'importance relative du mécanisme correspondant au deuxième domaine croît quand la chaîne s'allonge. Ainsi pour l'heptanol:

$$R_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{\infty 2}}{\varepsilon_{01} - \varepsilon_{\infty 1}\ (= \varepsilon_{02})} = \frac{3{,}10 - 2{,}45}{11{,}7 - 3{,}1} = 7{,}5\,\%$$

tandis que pour le décanol: $R_\varepsilon = 15{,}2\,\%$ (pour le méthanol $R_\varepsilon \sim 5$ à 6 %).

d) La contribution de cette polarisation à la constante diélectrique statique augmente avec la température par rapport à celle correspondant au premier domaine de dispersion.

Ainsi, d'après Cole et Davidson (121), pour le propanol à $-145°$, la contribution des deuxième et troisième domaines est de 4,4 %, tandis qu'à 20° elle est de 6 %.

Pour l'eau, d'après Hasted (89), en admettant que la contribution de la polarisation de libration soit la même que dans la glace ($\varepsilon = 3{,}15$), la contribution du deuxiéme domaine est de 2,3 % à 0° et de 4,6 % à 60°. Par extrapolation, on trouve qu'au point critique elle devient voisine de 100 %.

e) L'énergie et l'entropie d'activation sont toutes les deux plus petites que pour le premier domaine; l'énergie d'activation est inférieure à celle de viscosité, comme dans les bromoparaffines.

f) La longueur d'onde critique est du même ordre de grandeur que pour les bromoparaffines correspondantes.

g) La longueur d'onde critique dépend de la longueur de la chaîne.

h) Le rapport $\lambda_{c1} / \lambda_{c2} \sim$ const. ~ 50 pour tous les alcools normaux 1, il devient plus grand pour l'octanol-2.

i) Le remplacement de H par un D augmente λ_{c2} tandis qu'il laisse constant λ_{c1} à la limite de précision près.

Ces caractéristiques permettent d'éliminer un certain nombre d'hypothèses sur le mécanisme de la polarisation correspondant à ce domaine.

1. Il ne saurait s'agir d'un mécanisme de libration à cause de la disparition de cette polarisation à la cristallisation et du fait du déplacement de ce domaine de dispersion avec la température (a, b, c).

2. Il ne saurait s'agir d'une rotation autour d'un autre axe de l'ellipsoïde. En effet, l'ellipsoïde s'allongeant, le rapport $\lambda_{c1} / \lambda_{c2}$ devrait augmenter au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne et ne devrait pas avoir une valeur aussi élevée. Un éventuel repliement des chaînes tendrait à diminuer ce rapport. D'autre part, ce rapport devrait être plus petit pour l'octanol-2 et non plus grand (h).

3. La possibilité de rotation d'un segment (OH) par exemple doit être éliminée à cause de la variation de la fréquence critique avec la longueur de la chaîne et du voisinage des fréquences critiques avec celles des bromoparaffines et des esters (*f*, *g*). Nous avons vu d'ailleurs dans la partie théorique qu'un tel mécanisme est en général peu probable dans les composés aliphatiques.

4. Nous avons déjà exposé nos objections théoriques contre le mécanisme de transfert de proton. Un nouvel argument contre ce mécanisme, dans ce cas particulier, est fourni par le voisinage des fréquences critiques des bromoparaffines, des esters et des alcools.

5. Le seul mécanisme que nous puissions imaginer et qui concorde avec les résultats expérimentaux consiste en la polarisation par rotation de molécules ne faisant pas partie de structures quasi-cristallines, mono- et di-molécules, pour lesquelles les liaisons hydrogènes sont déjà rompues au moins partiellement. Signalons d'ailleurs à l'appui de cette thèse que la différence entre les énergies d'activation des deux domaines de dispersion est en gros égale à l'énergie de rupture de la liaison H, soit 4,5 Kcal.

La fréquence ne dépendra que peu de la nature du groupement polaire. D'autre part, le pourcentage de « molécules libres » doit croître avec la température pour atteindre 100 % au point critique, ainsi qu'avec la longueur de chaîne (178). Ce nombre tombe évidemment à 0 % dans les alcools solides (mais peut-être pas dans les esters). S'il s'agit d'un temps de relaxation de rotation, la forme de la molécule doit intervenir, — plus la molécule se rapprochera d'une sphère, plus la fréquence critique sera

élevée. Ceci explique la diminution de la longueur d'onde critique quand on passe de l'octanol-1 à l'octanol-2 (et du bromure de butyle au bromure de butyle secondaire).

Reste le problème du dédoublement de ce domaine dans le propanol. Il n'est pas exclu qu'à basse température une différence de fréquence de rotation s'établisse entre les molécules libres et les molécules une fois liées, mais il nous paraît prématuré de discuter cette question en détail avant de savoir si ce dédoublement est un phénomène général ou spécifique au propanol. Nous comptons entreprendre des expériences à ce sujet.

Conclusion

On voit que l'étude systématique de la dispersion diélectrique constitue un moyen d'étude très précieux des mouvements des molécules aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. Toutefois, cette étude doit être systématique et complète.

Avant de tenter une interprétation, il faut disposer du spectre complet de dispersion du composé, aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide et ceci à plusieurs températures, entre quelques Hz ou fractions de Hz jusque dans le domaine millimétrique. Il est souhaitable de disposer aussi de données dans l'infrarouge lointain. Depuis Rubens, personne n'a effectué des mesures à 0,3 mm, quoique l'on dispose à cette longueur d'onde d'une source très commode.

Des tentatives d'interprétation basées sur des mesures isolées sont actuellement vouées à l'échec et risquent d'embrouiller le problème au lieu de le résoudre.

D'autre part les conceptions théoriques devront être mises sous une forme plus quantitative, permettant une vérification plus sûre. Des recoupements avec d'autres méthodes d'investigation (orientation par écoulement, dispersion des ultra-sons) seraient nécessaires. Mais pour que ces recoupements soient fructueux, il est indispensable que les discussions des résultats de ces méthodes se fassent en termes de structure des liquides et de mouvements moléculaires. Un essai très intéressant dans cette direction vient d'ailleurs d'être entrepris (179, 180).

L'avantage principal de ces méthodes réside évidemment dans le fait qu'elles peuvent s'appliquer également à des molécules non polaires.

Les auteurs tiennent à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur E. Bauer dont les idées et conceptions sont à la base de ce travail et qui nous a guidés et dirigés pendant de nombreuses années.

Litérature

1) Drude, P., Z. physikal. Chemie **23**, 267 (1897).
2) Lebedev, P., Wied. Ann. **56**, 1 (1895).
3) Lampa, A., Wied. Ann. **61**, 79 (1897).
4) Marx, E. Wied. Ann. **66**, 411 (1898).
5) Eckert, F., Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 307
6) Tear, J. O., Phys. Rev. **21**, 611 (1923). [(1913).
7) Bäz, Phys. Z. **38**, 774 (1937) et **40**, 394 (1939).
8) Girard, P. et Abadie, Bull. Soc. Chim. de France **12**, 207 (1945); Trans. Far. Soc. **42A**, 40 (1946).
9) Debye, P., Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 777 (1913).
10) Bauer, E., Cahiers de Phys. **1944**, No. 20, p. 1, No. 21, p. 21; E. Bauer et D. Massignon, Trans. Far. Soc. **42A**, 12 (1946).
11) Kauzmann, W., Rev. Mod. Phys. **14**, 12 (1944).
12) Fröhlich, H., Nature **157**, 478 (1946).
13) Perrin, F., J. Physique **5**, 498 (1934).
14) Voir par ex. Girard, P. et P. Abadie, J. Physique **6**, 294 (1936).
15) Cole, K.S. et R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
16) Dalbert, R., Thèse (Paris 1952).
17) Powles, J. G., Proc. Phys. Soc. B, **64**, 81 (1951).
18) Cole, R. H. et W. Davidson, J. of Chem. **20**, 1389 (1952).
19) Feroler, R., Proc. Roy. Soc. A **149**, 1 (1935).
20) Eyring, H., J. Chem. Phys **4**, 283 (1936).
21) Frank, F. C., Trans. Far. Soc. **32**, 1634 (1936).
22) Marcellin, R., Ann. de Phys. **3**, 120 (1915).
23) Gladstone, S., K. J. Laidler et H. Eyring, The Theory of Rate Processes, p. 544 (New York 1941).
24) Magat, M., Ann. de Phys. **6**, 187 (1936).
25) Voir aussi Debye, P., Phys. Zschr. **36**, 100 (1935) qui considère une image analogue sans entirer toutes les conséquences.
26) Bauer, E., et M. Magat, Bull. Soc. Chim. 1949, 7—8, D. 341.
27) Freymann, (M. et R.), J. de Phys. **14**, 203 (1953).
28) Powles, J. G., J. Physique **13**, 121 (1952).
29) Phillips, C. S. E., ibid **13**, 22, (1952).
30) Bauer, E., Changements des Phases p. 272 (Paris 1952).
31) Brot, C. et L. Lacerda, C. R. **236**, 916 (1953).
32) Freymann, M., C. R. **233**, 1449 (1951).
33) Wiel et Goldman, Doklady Akod. Naouk (U.R.S.S.) **46**, 139 (1945).
34) W., Jackson et Reddish, Nature **156**, 717 (1945); et beaucoup d'autres.
35) Megaw, H. D., Trans. Farad. Soc. **42A** 224 (1946).
36) Bauer, E., Trans. Far. Soc. **42A**, 247 (1946).
37) Slater, J. C., Phys. Rev. **78**, 748 (1950). On trouvera dans cet article un bref exposé et une critique des théories antérieures.
38) Hennely, E. J., W. M. Heston et C. P. Smyth, J. Am. Soc. **70**, 4102 (1948).
39) Fröhlich, H., Theory of Dielectrics p. 84 (Oxford 1949).
40) Magat, M., J. de Chimie-Physique **45**, 93 (1948).
41) Yager, W. A. et S. O. Morgan, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2071 (1935).
42) Powles, J. D., J. Chem. Phys. **20**, 1648 (1952).
43) Smyth, C. P. et C. S. Hitchcock, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631, (1932).
44) Powles, J. G., J. Chem. Phys. **20**, 1648 (1952).
45) White, A. H. et W. S. Bishop, J. Am. Chem. Soc. **62**, 8 (1940).
46) Reinisch, Mme L., Communication privée.
47) Kincaid, J. F., H. Eyring et A. E. Stearn, Chem. Rev. **28**, 301 (1941).
48) Hasted, J. B., D. M. Ritson et C. H. Collie, Proc. Phys. Soc. **60**, Fév. (1948) 145.
49) Fischer, E., Z. Naturforschung **4a**, 707 (1949).
50) Pitzer, K. S. et Scott, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 803, (1943).
51) Pitzer, K. S., Disc. Far. Soc. **10**, 66, (1951). —
51A) Mizushima, S., Y. Morino, I. Watanabe et T. Simanjuti, J. Chem. Phys. **17**, 663 (1949).

52) Rubin, Levidahl et Yost, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 279 (1944).
53) Fischer, E., Z. Elektrochemie **53**, 16 (1949).
54) Breckenrige, R. G., J. Chem. Phys. **16**, 959 (1948) et **18**, 913 (1950).
55A) Haven, Y., J. Chem. Phys. **21**, 171 (1953).
55B) Hennis, Davidson, Bursten, Phys. Rev. **82**, 774, (1951).
55C) Iskanav, G. et A. I. Domeotina, Zh. Exp. et Theoret. Fiz **19**, 3 (1949).
56) Auty, R. P., et R. H. Cole, J. Chem. Phys. **20**, 1309 (1952).
57) Humbel, F., F. Jona et P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **26**, 17 (1953).
58) Errera, J., J. Physique **5**, 403 (1924).
59) Granier, J., C. R. **179**, 1314 (1924).
60) Wintsch, H., Helv. Phys. Acta **5**, 126 (1932).
61) Smyth, C. P. et C. S. Hitchcock, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
62) Murphy, E. J. Trans. Electrochem. Soc. Amer. **65**, 33 (1934).
63) Eder, F. X., Funk und Ton **1**, 21 (1947).
64) Lamb, J., Trans. Far. Soc. **42A**, 239 (1946).
65) Harms, J. Lamb et A. Turney, Proc. Phys. Soc. B, **62**, 272 (1949).
65) Cumming, W. A., J. Appl. Phys. **23**, 768 (1952).
66) Voir aussi Harms d'après Abbeg, Ann. de Phys. **65**, 229, (1898).
67) Cartwright, C. H., Nature **135**, 872 (1935); **136**, 181 (1935); Phys. Rev. **49**, 470 (1936).
68) Rubens, H., Verh. Deutsch. Phys. Ges. **17**, 315 (1915).
Rubens, H. et Ladenburg, ibid **11**, 25 (1909).
70) Magat, M., C. R. **196**, 1981 (1933).
71) Bolla, Nuovo Cimento **10**, 101 (1934).
72) Powles, J. G., J. Chem. Phys. **20**, 1302 (1952).
73) Voir aussi Haggis, G. H., J. B. Hasted et T. J. Buchanan, J. Chem. Phys. **20**, 1452 (1952).
74) Pauling, L., J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
75) Gragrerov, I. P. et. G. P. Mikloukhin, Doklady, **62**, 79 (1948).
76) Plyler, J. opt. Soc. Am. **9**, 545 (1924). Les deux fréquences se rapportent aux deux directions du cristal.
77) Lange et Schusterius, Z. Phys. Chem. **A 159**, 303 (1932) voir aussi Magat (l. c.) Ann. de Physique.
78) Abadie, P., Trans. Far. Soc. **42A**, 40 (1946).
79) Divilkovsky, M. A. et D. I. Mach, J. Phys. Expl. et Theor. (U.R.S.S.) **10**, 903, (1949).
80) Hackel d'après Falken, Z. techn. Physik **19**, 492 (1938).
81) Merozyng, H., Annalen der Phys. **34**, 1015 (1911).
82) Möbius, W., Annalen der Phys. **62**, 293 (1920).
83) Saxton, J. A. et J. A. Lane, Metereological factors in radio-wave propagation, (London 1946).
84) Kiely, D. G., Proc. Phys. Soc. London, **63**, (1950).
85) Slevogt, K. E., Ann. der Physik **36**, 141 (1939).
86) Rukop, Ann. de Phys. **42**, 489 (1913).
87) Conner et C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **65**, 382 (1943).
88) Lane, J. A. et J. A. Saxton, Proc. Roy. Soc. A **213**, 400 (1951); Saxton ibid p. 742.
88A) Wyman (J.), Phys. Rev. **35**, 623 (1930).
89) Hasted, J. B., Colloque C.N.R.S. «L'eau dans les cristaux». Paris **1953**, à paraître dans J. de Chim. Phys.
90) Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys. **7**, 911 (1939).
91) Oster J. et J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **11**, 175 (1943).
92) Lennard Jones, J. et J. A. Popple, Proc. Roy. Soc. A, **205**, 163 (1951).
93) Voir aussi Harris F. E., Adler V. J., J. Chem. Soc. **21**, 1031 (1953).
93A) Liebisch, T. et H. Rubens, Berl. Ber. **1919**, 198, 876; **1921**, 211 cité d'après G. Jaffé, Handb. Exptl. Phys. **19**, p. 196, 199 (1928).
94) Akerlof, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1241 (1936).
95) Albright, P. S. et L. J. Gosting, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1061 (1946).
95A) Malsch, Physikal. Z. **33**, 19 (1932); Ann. de Phys. **12**, 878 (1932).
96) Mizushima, Physikal. Zt. 28, 418 (1927); Bull. Chem. Soc. Japan, **1**, 47, 83, 115, 143, 163, (1926).
97) Bayer, O., Ann. der Physik **17**, 37 (1905).
98) Potapenko, Z. Physik **20**, 21 (1923).
99) Wildermuth, Ann. der Physik 8, 212 (1902).
100) Ardenne, M. von, Gross et Otterbein, Physikal. Z. **37**, 533 (1936).
101) Seeberger, Ann. der Physik **16**, 77 (1938).
102) Schmelzer, Ann. der Physik **28**, 35 (1937).
103) Technical Report 36, Laboratory for Insulation Research M. I.T (1950).
104) Technical Report 57, Laboratory for Insulation Research M. I.T (1953).
105) Dalbert, R., M. Magat, A. Surdut, Bull. Soc. Chim. 1949 **7-8** D. 345
106) Cartwright et J. Errera, Acta Physico-chimica U.R.S.S. **3**, 649 — (1935).
106A) Smyth C. P., Mc Neight S. A., J. Am. Chem. Soc. **58**, 1597 (1936).
107) Berthelot, A., Thèse (Paris 1951).
108) Gross et Voks, J. Phys. **6**, 457 (1935) et **7**, (1936).
109) Rousset, Ann. de Phys. **20**, 53 (1945).
110) Hackel, Physikal Z. **38**, 195 (1937).
111) Keutner, Ann. d. Physik **27**, 29 (1936).
112) Szymanowski, J. Chem. Phys. **1**, 809 (1933)
113) Wyman (J.), J. Am. Chem. Soc. **53**, 3292. (1931).
114) Lunt, Pau, Proc. Roy. Soc. London A, **126**, 213 (1930).
115) Falkenburg, Ann. der Physik **61**, 145, (1920)
116) Diwilkovsky et Filipoff, Z. Phys. Exptl. Theor. URSS, **10**, 903 (1940).
117) Sosinski, Acta Physico-chimica **11**, 767 (1939).
118) Bolton, H. C., Proc. Phys. Soc. **61**, 294 (1948)
119) Hackel, Physik. Z. **38**, 195 (1937).
120) Benoît, Thèse (Paris 1944), J. de Physique **5**, 225 (1944).
121) Cole, R. H. et D. W. Davidson, J. Chem. Phys. **20**, 1389 (1952).
122) Bruma, M., Thèse (Paris 1952).
123) Crouch jr., G. E., J. Chem. Phys. **16**, 364 (1948).
124) Girard, P., et P. Abadie, C. R. **195**, 119, (1932).
125) Meakins, R. J., Australian J. Chem. **6**, 104, (1953).
126) Benoit, Colloque sur la «Polarisation de la matière» p. 20 (Paris 1949).
127) Oppenheim, C., J. Chim. Phys. **48**, 377 (1951).
128) Lebrun, Thèse (Lille 1953) et communication privée, pour laquelle nous tenons à le remercier ici.
129) Dalbert, R., J. Chim. Phys. **50**, 329 (1953).
130) Hamon, B. V. et R. J. Meakins, Australian J. Scient. Res. **5**, 671 (1952).

131) Conner et Smyth, J. Am. Chem. Soc. **65**, 382 (1943).
132) Communication privée.
133) Corval, M., et L. Reinisch, C. R. **234**, 724 (1952).
134) Hoffman, J. D. et C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **71**, 431 (1949).
135) Morgan, S. O., Trans. Amer. Electrochem. Soc. **65**, 109 (1934).
136) Davidson, D. W. et R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19**, 1484 (1951).
137) Withe, A. H. et S. O. Morgan, Physics, **2**, 313 (1932).
138) Bock, R., Z. f. Physik **31**, 534 (1925).
139) Graffunder, W., Ann. d. Physik **70**, 225 (1923).
140) Kozlobaev, Zh. Exper. Theor. Fiz. (U. R. S. S.) **18**, 548 (1948).
141) Heston jr., W. M., E. J. Hennelly et C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4093 (1948).
142) Laquer, H. L. et C. P. Smyth, ibid. **70**, 4097 (1948).
143) Hennelly, E. J., W. M. Heston jr. et C. P. Smyth ibid. **70**, 4102, (1948).
144) Heston, jr., W. M., E. J. Hennelly et C. P. Smyth, ibid. **72**, 99 (1950)
145) Henston jr., W. M., E. J. Hennely et C. P. Smyth, ibid **72**, (a) 2071 (b) 3443 (1950).
146) Heston jr., W. M., A. D. Franklin, E. J. Hennely et C. P. Smyth, ibid **72**, 3447 (1950).
147) Curtis, M., P. L. McGeer, G. B. Ruthmann et C. P. Smyth, ibid **74**, 644 (1952).
148) Branin jr., F. H. et C. P. Smyth, J. Chem. Phys. **20**, 1121 (1952).
149) Smyth, C. P., Colloque sur la Polarisation de la Matière, Paris.
150) Smyth, C. P., Crowe et Kushner, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1091 (1950), p. 5.
151) Smyth, C. P. et Crowe, ibid **72**, 1098 (1950).
152) Smyth, C. P. et Crowe, ibid. **72**, 4009 (1950).
153) Kincaid, J. K., H. Eyring et A. E. Stearn, Chem. Rev. **28**, 301, 337 (1941).
154) Fischer, E. et G. Klages, Physical. Z. **40**, 721 (1939).
155) Bourdoun, G. D. et P. B. Kanter, Doklady U.R.S.S. **67**, 985 (1949).
156) Leader, G. R., J. Am. Chem. Soc. **73**, 857 (1951).
157) McGeer, P. L., N. Curtis, G. B. Rathmann et C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3541 (1952).
158) Dryden, J. S. et W. Jackson, Nature **162**, 656 (1948).
159) Jackson, W., Nature **164**, 486 (1949).
160) Cook, H. F. et T. J. Buchanan, Nature **165**, 358 (1950).
161) Dryden, J. S. et H. K. Welsh, Austral. J. Scient. Res. **4**, 616 (1951).
162) Buckingham, R., Trans. Far. Soc. **30**, 377 (1934).
163) Morgan, S. O. et A. N. White, J. Frankl. Inst. **213**, 313 (1932).
164) Phillips, J. W. C. et S. A. Munford, J. Chem. Soc. London **1934** 1657.
165) Girard, P. et P. Abadie, J. de Physique **6**, 295 (1935).
166) Batariev, p. ex. M. I., Zh. fiz. Khim. U.R.S.S. **21**, 137 (1947).
167) Piekara, B., C. R. **198**, 1018 (1934).
168) Piekara, B., Physikal. Zs. **37**, 624 (1936).
169) Aref'ev, M. S., B. A. Agrana et A. P. Kehman, J. Fiz. Khim. U.R.S.S. **21**, 703 (1947).
170) Girard et Abadie, C. R. **216**, 44 (1943).
171) Gundermann, H., Ann. Physk. **6**, 545 (1930).
172) Farkas, P., T. Electrochem. **38**, 654 (1932).
173) Le Bot, J. et S. Le Montaguer, C. R. **236**, 593 (1953).
174) Lattey, R. T. et O. Gatty, Phil. Mag. **7**, 985
175) Piekara, A., Nature **130**, 93 (1932). [(1929).
176) Malsch, J., Ann. d. Physik **19**, 707 (1934).
177) Smyth, v. p. ex. C. P., J. Am. Soc. **51**, 2051 (1929).
178) Malychev, V. I. et M. V. Chichkina, Dokladi **66**, 833 (1949).
179) Pinkerton, J. M. M., Proc. Phys. Soc. B. **62**, 129 (1949).
180) Lamb, J., J. H. Andreae et R. Bird, Nature, **162**, 993 (1948).

Diskussion

Diskussionsleiter: E. Hückel (Marburg/Lahn).

Mit 4 Abbildungen

R. A. Sack (Liverpool). Zu Anfang Ihrer Ausführungen geben Sie an, daß in der Debyeschen Theorie die effektive Relaxationszeit sich von der mikroskopischen Relaxationszeit um einen Faktor $(\varepsilon_0 + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$ unterscheidet, während in der Onsagerschen Theorie der entsprechende Faktor gleich eins ist. Ich muß gegen letztere Behauptung protestieren. Onsager hat in seiner Arbeit nie von Relaxation gesprochen; spätere Verallgemeinerungen seiner Theorie für Wechselfelder bestanden im allgemeinen lediglich darin, daß in seine Formel der Debyesche Divisor $(1 + i\omega\tau)$ eingesetzt wurde ohne weitere Begründung. Erst in letzter Zeit sind von Mandel (Physica, **17**, 799 (1951); Bull. Soc. Chim. Belg., **60**, 301 (1951), von Powles (J. Chem. Phys., **21**, 633 (1953)) und von O'Dwyer und mir (Austr. J. Sc. Res., A, **5**, 647 (1952)) genauere Ansätze gemacht worden. In der letztgenannten Arbeit haben wir ausgerechnet, daß bei kleinem $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ der Faktor zwar nahe an eins liegt, aber doch etwas größer als eins ist; wenn der Unterschied zwischen ε_0 und ε_∞ groß ist, so genügt auch bei einem einzelnen molekularen τ eine Beschreibung durch eine einzige makroskopische Relaxationszeit nicht, sondern es findet eine Verschmierung statt, die wir aber nicht genauer bestimmt haben. Aber wie gesagt, eins ist der Faktor nie.

E. Hückel (Marburg/L.). In der ursprünglichen Form der Onsagerschen Arbeit war nur die Rede davon, daß im statischen Fall die Rückwirkung des Dipols auf die Orientierung der Umgebung vorliegt. Wenn das angelegte Feld eine Frequenz hat, dann muß natürlich diese Orientierung, diese Rückwirkung auf die Orientierung eine Relaxationszeit ergeben. Davon ist ja bei Onsager keine Rede. Das wollten Sie wohl sagen.

M. Magat (Paris). Wie Herr Sack selbst sagt, wurde die Ausdehnung der Onsagerschen Theorie auf die Dispersion erst vor kurzem eingehend untersucht. Es tut mir leid, daß mir die entsprechenden Arbeiten entgangen sind; sie erfordern zwar eine Abänderung der betreffenden Formeln in meiner Darlegung, ändern aber nichts an dem physikalischen Sachverhalt. Was den Librationseffekt anbelangt, möchte ich noch zwei Bemerkungen zu meinen Ausführungen hinzufügen:

a) Bauer hat gezeigt*), daß es möglich ist, aus der Größe des Dipolmomentes und der Größe des Beitrages des Librationsmechanismus zur Polarisation, die Frequenz der Liberationsschwingung zu bestimmen.

*) E. Bauer, Cahiers de Physique **20**, 1 (1944); **2**, 1 21, (1944).

b) Die Wellenlänge, die er auf diese Weise für Wasser ausgerechnet hat, stimmt gut mit den Beobachtungen von Rubens und Ladenburg überein (500—300 cm^{-1} oder $20-30\mu$), die von Cartwright bestätigt wurden. Bauer und ich selbst haben gezeigt, daß es sich wirklich um Librationen handelt. Es scheint nun, daß, wenn man zu schwereren Molekeln übergeht, der Relativbeitrag dieser Schwingungen zur Gesamtpolarisation kleiner wird. Es ist demnach sehr unwahrscheinlich, daß man Librationsdispersion jemals im Zentimetergebiet beobachten wird, wie es z.B. Lamb auf Grund der Rechnung von Szigetti versucht hat*).

Marie Freymann et M. René Freymann (Rennes, France). (Schriftliche Bem. verlesen): La notion d'orientation dipolaire dans les solides avait été généralement associée, jusqu'ici, à l'orientation des molécules ou de groupements d'atomes (Exemple: H_2O, HCl, etc....). Les expériences de Breckenridge sur les cristaux ioniques et les recherches que nous avons effectuées à Rennes sur les semiconducteurs ont montré la nécessité de relier la notion de dipole à l'existence de défauts dans le réseau cristallin:

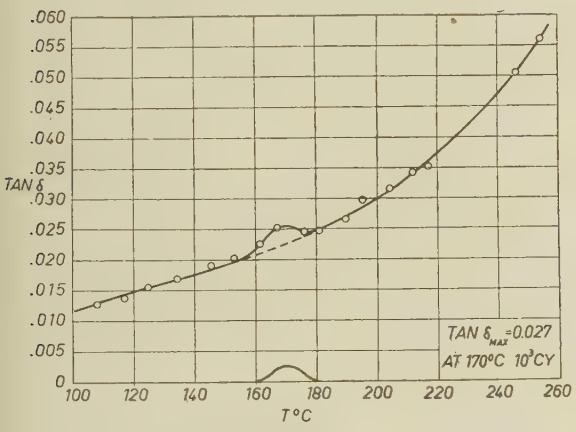


Figure 1

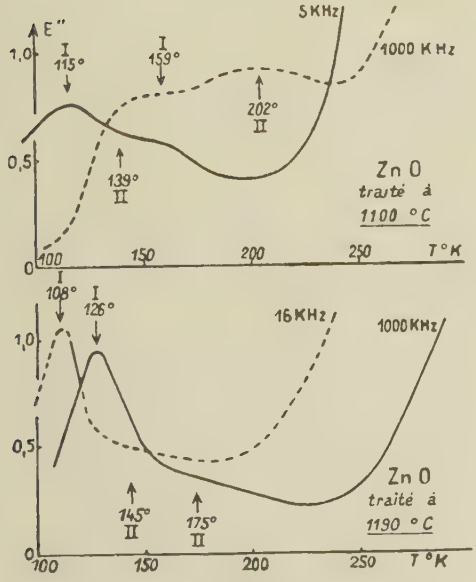


Figure 2

*) Liverpool, Tagung 1951.

La figure 1 rappelle des résultats de Breckenridge relatifs à K Cl. Les figures 2 et 3 montrent que ce phénomène est beaucoup plus marque pour les semi-conducteurs: Oxyde de zinc traité à haute température, oxydes d'uranium etc....

D'après la relation $\nu_c = A \exp - U/RT$, les résultats peuvent être résumés par des courbes reliant $\text{Log}\,\nu_c$ à $1/T$ (ν_c étant la fréquence du maximum d'absorption à la température T): La pente de ces courbes donne U, énergie d'activation des défauts de réseau; l'ordonnée à l'origine ($1/T = 0$) donne A (qui est lié au mécanisme, par ions ou par électrons et trous); le

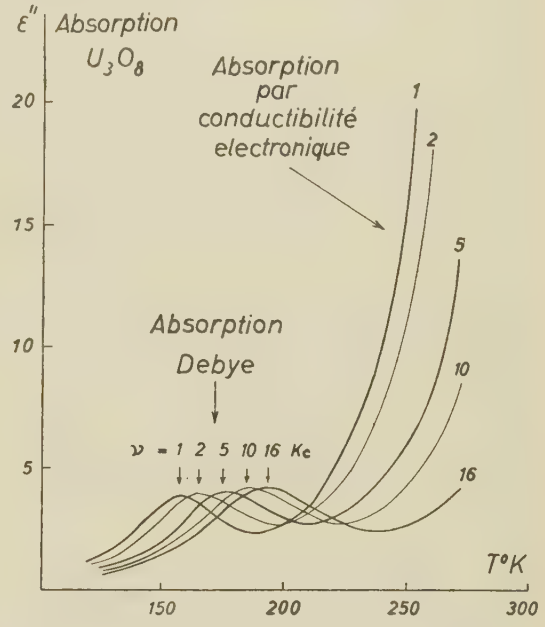


Figure 3

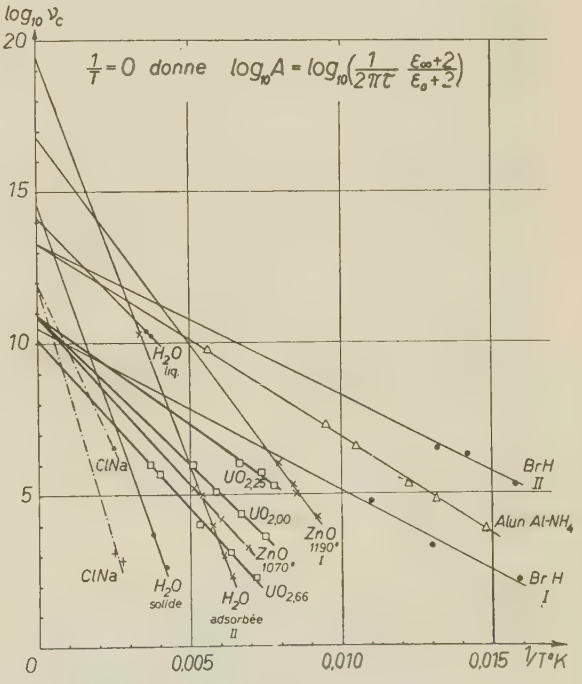


Figure 4

maximum de l'absorption ε''_{max} est lié au nombre de defauts de reseau. La figure 4 rassemble, par cette représentation, quelques résultats que nous avons obtenus (et ceux de divers auteurs).

Si la relation entre absorption dipolaire et défauts de réseau ne saurait être mise en doute maintenant pour les cristaux ioniques et les semiconducteurs, on peut se demander si c'est également le cas pour les cristaux moléculaires et l'eau solide en particulier. C'est l'hypothèse que nous avons adoptée (à la suite de Murphy, Schelman, Auty et Cole, Humbel, Jona et Scherrer) au récent Colloque du C.N.R.S. à Paris, en Juin 1953 („Les molécules d'eau dans les solides).*)

F. H. Müller (Marburg/L). Das Auftreten von Relaxationseffekten an Halbleitern wurde schon durch Herrn Heywang in vorangehenden Diskussionen kurz erwähnt. Die Effekte bei Kristallen und Halbleitern, an die die vorstehende Bemerkung erinnert, scheinen mir experimentell sehr interessant. Man kann Aktivierungsenergien für Platzwechsel von Fremdionen, Störstellen, z.B. Löchern in Kristallen berechnen. In der erwähnten Arbeit von Breckenridge sind die Messungen z.T. anders aufgetragen. Die Relaxation macht sich hier durch einen kleinen Buckel auf der Leitfähigkeitskurve bemerkbar. Man hat also sozusagen das Gegenstück zur DK-Dispersion vorliegen, eine Anomalie der Leitfähigkeit, die für jede Frequenz bei einer etwas verschiedenen Temperatur sich der normalen Leitfähigkeit überlagert. Im mechanischen Falle entspräche das der Untersuchung einer Viskositätsanomalie; die zu untersuchende Substanz ist an sich flüssig und zeigt bei einem sich mit der Temperatur änderndem Geschwindigkeitsgefälle eine Viskositätsänderung, gekoppelt mit einer elastischen Reaktion (Strukturviskosität).

Die Untersuchungen von Breckenridge ermöglichen, Erkenntnisse über Platzwechselvorgänge und Diffusion in Ionenkristallen von völlig anderer Seite her zu gewinnen, als man dies bisher versuchte. Die Analyse der Temperaturabhängigkeit sowie der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit (W. Jost, Mennenöh) gestatten ebenfalls z. B. für das Mischkristallsystem $AgCl/PbCl_2$ die Platzwechselenergien für die Störstellen auszurechnen, doch ist der experimentelle Aufwand viel höher.

Man muß allerdings erwähnen, daß der von Breckenridge zur Messung verwendete „Pick" auf der Leitfähigkeitskurve klein ist. Seine Höhe hängt von der Zahl der eingebrachten Störstellen ab. Bei sehr kleinen Störstellenkonzentrationen werden die Dispersionsmessungen ungenau, während die Messungen der Druckabhängigkeit gerade für geringe Konzentrationen genaue Werte liefern.

P. Henninger (Karlsruhe). Ich möchte hierzu daran erinnern, daß es genügt, um eine so große DK wie etwa 80 bei Wasser hervorzubringen, daß sich jedes Molekül um etwa 1/500000 aus seiner statistischen Lage in Richtung des angelegten Feldes herausdreht. Und das erklärt doch sehr viele Erscheinungen, etwa beim Übergang von der kristallinen in die flüssige Phase.

M. Magat (Paris). Nach den besten Messungen, die es z. Zt. gibt (Humbel, Jona, Scherrer)**), ist die statische DK des Eises 105 bzw. 91, je nachdem, ob die Messung parallel oder senkrecht zur optischen Achse ausgeführt wird; dies steht in guter Übereinstimmung mit der Berechnung von Powles auf Grund eines Kirkwoodschen Modells. Die DK des Eises ist also größer, als die des flüssigen Wassers, während man nach Ihrem Modell das Umgekehrte erwarten würde.

Ich ziehe vor zu sagen, daß ein Umklappen von sehr wenigen Molekülen genügt, um den Wert der dielektrischen Polarisation zu erklären.

P. Henninger (Karlsruhe). Selbverständlich, es ist grundsätzlich dasselbe, ob wenige Moleküle total umklappen, oder ob jedes etwas von seiner statistischen Unordnungsrichtung in die Richtung des Feldes abweicht. Ich wollte nur daran erinnern, welche minimalen Effekte ausreichen, um die dielektrische Reaktion der Materie zu erklären.

M. Magat (Paris). Ja, es ist natürlich für die Rechnung gleichgültig. Aber wenn wir den Mechanismus verstehen wollen, müssen wir uns für das eine oder für das andere Bild entscheiden. Und persönlich bin ich der Ansicht, daß es sich eher um das Umklappen, als um eine kleine Verschiebung handelt.

F. H. Müller (Marburg/L.). Es ist in der Tat wichtig, daß man sich für das dielektrische Verhalten stets vergegenwärtigt, daß die Abweichungen vom Gleichgewicht selbst bei relativ hohen Feldern sehr klein sind. Daher besteht zwischen Feld und dielektrischer Verschiebung praktisch stets ein linearer Zusammenhang. Will man Sättigungseffekte experimentell feststellen, so lassen sich die notwendigen großen Feldstärken schwer herstellen (Durchschlag!) und die dadurch verursachten experimentellen Schwierigkeiten — ich erwähne die Störungen durch ponderomotorische Wirkungen — kaum überwinden.

Im mechanischen Fall ist dies ganz anders. Wir können die Amplituden kaum klein genug wählen um sicher zu sein, noch im linearen Bereich zu bleiben. Doch das ist die experimentelle Seite, die mit den Mechanismen zur Deutung der Effekte nichts zu tun hat.

E. Hückel (Marburg/L). Bei den Flüssigkeiten wurden beide Möglichkeiten diskutiert, einerseits die Drehung freier Moleküle, andererseits der Zerfall und Wiederaufbau von Molekülkomplexen.

M. Eigen (Göttingen). Bei der Dispersion der DK in Alkoholen zeigten sie zwei Stufen, die eine für die freien Moleküle, die andere für die assoziierten. Die zweite Stufe ist sehr stark temperaturabhängig, sie verschwindet mit steigender Temperatur entsprechend dem Zurückgehen der Assoziation. Existieren beim Wasser auch zwei derartige Stufen?

M. Magat (Paris). Ja, die Sachlage kann folgendermaßen schematisiert werden: Im flüssigen Wasser liegt das erste Dispersionsgebiet in dem Zentimeterbereich, wobei die DK von etwa 80 auf etwa 5,5 abfällt. In Eis, in der Nähe von 0° C, liegt das Dispersionsgebiet im kHz-Bereich und ε_∞ ist 3,1, also kleiner als für Wasser. Keine weitere Dispersion wurde im Eis bis 30000 MHz (1 cm) beobachtet. Der Unterschied zwischen den ε_∞-Werten für Wasser und Eis ist ein Hinweis auf die Existenz eines zweiten Dispersionsbereiches im Wasser.

*) C. J. F. Böttcher, Theory of electric polarisation (Elsevier 1952).

R. G. Breckenridge, J. Chem. Phys. **1948**, 16, 959 et **1950**, 18, 913. Imperfections in nearly perfect crystals (London 1952 p. 219).

M. et R. Freymann, J. Chem. Phys. **1952**, 20, 1970; J. Physique **1952**, 13, 589 et **1953**, 14, 203. Comptes Rendus Ac. Sec. **1952**, 275, 1125; et **1953**, 236, 1256.

H. Fröhlich, Theory of dielectrics (Oxford 1949).

) F. Humbel, F. Jona, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **26, 1, 17 (1953).

Die Frage ist nun, wo liegt dieses Dispersionsbereich? Man kann darauf noch nicht mit Bestimmtheit antworten. Folgendes kann jedoch gesagt werden: Einige Autoren haben angenommen, daß diese Dispersion im Millimeterbereich liege. Nun wurden vor kurzem, wie ich in meinem Manuskript näher ausgeführt habe, die dielektrischen Verluste im Millimetergebiet gemessen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß diese Verluste nicht größer sind als diejenigen, die man mit Hilfe der Debye-Formel als vom ersten Dispersionsbereich herrührend berechnet. Dasselbe trifft auch für die von Rubens bei 0,3 mm (313 μ) beobachteten Verluste zu. Für den Realteil der DK bei dieser Wellenlänge gibt Rubens einmal 4, einmal $\sim$ 5 an. Es muß nach all dem angenommen werden, daß die Sprungwellenlänge für das zweite Dispersionsgebiet kürzer ist als 313 μ. Möglicherweise überlagert sich das zweite Dispersionsgebiet der Librationsdispersion. Es muß hinzugefügt werden, daß die Zahl freier Moleküle im Wasser sehr klein ist.

M. Eigen (Göttingen). Man hat ja im Wasser neben den linearen Assoziaten noch weiträumige ringförmige Molekelaggregate, die sog. Achtermolekeln nach Eucken oder entsprechende Strukturgebiete in der Bernal-Fowlerschen Betrachtungsweise. Lassen sich bei den soeben genannten Messungen beide Assoziationsformen unterscheiden? Man sollte doch zumindest einen Unterschied erwarten für Molekeln, die im Innern eines Assoziates liegen, also nach mindestens zwei Richtungen über Wasserstoffbrücken mit ihren Nachbarn verknüpft sind, und für solche Molekeln, die in einem Zweierassoziat oder am Ende eines größeren Assoziates liegen und nur mit einer H-Brücke gebunden sind. Da größere Assoziate nach höheren Temperaturen — in der Gegend von 100° C — ziemlich selten werden, während Zweierassoziate noch bis zum kritischen Punkt in nennenswerter Menge vorhanden sind, müßten sich beide Effekte in der Temperaturabhängigkeit sehr unterscheiden. Läßt sich darüber Näheres sagen?

M. Magat (Paris). Es wird sehr schwer sein, die Dispersion bei Temperaturen über 100° C. zu messen, weil dieselbe im Millimeter-, bzw. im Mikrongebiet liegt.

Man weiß aber:

a) daß $\varepsilon_{\infty 1}$, das $\sim$ 5,5 bei 25° C ist, mit der Temperatur ansteigt,

b) daß ε_0 mit der Temperatur stark heruntergeht. Die beiden Werte scheinen sich beim kritischen Punkt zu treffen, wo diese ganze Polarisation von „freien" Molekülen oder „Zweier"-Molekülen herrühren dürfte. Eine ausführliche Theorie wurde von Hasted und Mitarbeitern entwickelt. (Näheres in meinem Text.)

M. Eigen (Göttingen). Der Betrag der Aktivierungsenergie, den Sie mit ca. 4,5 kcal/mol angeben, erscheint im Zusammenhang mit den Assoziationsvorstellungen sehr plausibel. Nehmen Sie bei den Alkoholen auch an, daß ein Molekül aus dem Inneren eines Assoziates freigemacht wird, oder kann es sich bei der Assoziationsstufe dort um kleinere (Zweier)-Assoziate bzw. Anfangs- oder Endglieder einer Assoziatkette handeln?

M. Magat (Paris). Von der Aktivierungsenergie her würde ich sagen, daß dieselbe Zahl gebrochen werden muß wie im Wasser, d. h. zwei.

R. J. Lunbeck (Amsterdam). In Ihrem Referat haben Sie bei der Besprechung der Dispersion in Flüssigkeiten den Begriff der Lebensdauer, τ des Komplexes, eingeführt und aus Ihrem Vortrag geht schon hervor, welche physikalische Deutung diese anschaulicherweise angeführte qualitative Größe hat.

Ich möchte nun fragen, erstens ob es möglich wäre, auch einen quantitativen Ausdruck für τ anzugeben, und zweitens ob τ auch ein Gegenstück hat in den heutigen quantitativen Flüssigkeitstheorien, wie sie z. B. aus der Schule von Lennard-Jones oder Kirkwood stammen.

M. Magat (Paris). Wenn die Lebensdauer der Komplexe unendlich wäre, würde sich flüssiges Wasser wie festes Eis benehmen. Es scheint jedoch schwer zu sein, eine andere Methode zu finden, um die Lebenszeit der Komplexe zu bestimmen. Röntgenographische Aufnahmen gestatten es nicht, zwischen relativ langlebigen kleinen Komplexen und kurzlebigen, größeren Komplexen zu unterscheiden, weil man in beiden Fällen eine Ringverbreiterung beobachten würde. Der einzige Hinweis auf die Lebensdauer der Komplexe, den ich noch kenne, ist der Frank-Rabinowitsch-Käfigeffekt bei photo-chemischen Reaktionen. Wäre die Lebensdauer der Käfige größer als $\sim 10^{-8}$ sec, so würden sich alle gebildeten Radikale im Käfig wiedervereinigen. Wäre sie kleiner als $\tau \lesssim 10^{-12}$ sec, so wäre der Käfig-Effekt nicht beobachtbar.

R. J. Lunbeck (Amsterdam). Man könnte sich denken, daß bei höherer Temperatur die Lebensdauer des Komplexes kleiner wird und dementsprechend sollte die Dispersionsfrequenz sich mit der Temperatur ändern.

M. Magat (Paris). Ja, natürlich.

M. Eigen (Göttingen). Aus dieser Verschiebung hat man doch sicher die Aktivierungsenergie entnommen.

M. Magat (Paris). Ja.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die bisherigen Diskussionen für auftretende Dispersionsstufen gingen lediglich von dem Gesichtspunkt aus, daß diese auf Strukturänderungen in der Flüssigkeit beruhen. Dies ist zweifellos der eine Grenzfall, der in Flüssigkeiten diskutiert werden muß. Es gibt jedoch auch den anderen Grenzfall, nach dem das Auftreten von mehreren Relaxationszeiten auf Eigenschaften eines einzelnen Moleküls und nicht auf dem Zusammenwirken von Molekülen, den Assoziationsmechanismen beruht. Bei starren Molekülen von nicht kugeliger Gestalt sagte Perrin drei Relaxationszeiten voraus. Messungen von E. Fischer und anderen bestätigten die Theorie. Auch bei Molekülen mit inneren Beweglichkeiten, z. B. bei Kettenalkoholen mit endständiger OH-Gruppe, müssen mehrere Relaxationszeiten wirksam werden: es kann sich die OH-Gruppe allein einstellen, ferner die OH-Gruppe einschließlich der benachbarten CH_2-Gruppe, dann mit noch größerer Relaxationszeit die OH-Gruppe mit zwei CH_2-Gruppen usw. Hieraus resultiert eine Verschmierung, für die C. P. Smyth bei den Bromiden und Alkoholen eine Verschmierung nach Cole nachwies.

M. Magat (Paris). Das ist bei flüssigen Alkoholen nicht der Fall, weil ihre Dispersion im allgemeinen mit der Debye-Formel beschrieben werden kann, es also keine bedeutende Verschmierung der Relaxationszeiten gibt.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die von Ihnen diskutierten Stufen existieren also nicht in verdünnter Lösung? Ich habe im Moment nicht gegenwärtig, ob die obengenannten Schlüsse auf Moleküleigenschaften nur in verdünnter Lösung vorkommen; ich glaube, daß Smyth auch reine Flüssigkeiten untersuchte.

M. Magat (Paris). Den Grund, warum meiner Ansicht nach Gruppendrehungen in Paraffinderivaten nicht vorkommen dürften, habe ich in meinem schriftlichen Referat noch genauer auseinandergesetzt. Kurzgefaßt: wie man aus spezifischen Wärmemessungen weiß, benötigt die Drehung um eine C—C-Bindung im Gas eine Aktivierungsenergie von etwa 4 kcal, in der Flüssigkeit kommt hinzu die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um die Reibung bei dieser Gruppendrehung zu überwinden. Die Summe der beiden dürfte größer sein als die Aktivierungsenergie für die Drehung des Gesamtmoleküls.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die ursprüngliche Theorie von Debye rechnete ja bekanntlich mit dem Bild der Stokeschen Reibung einer Kugel im viskosen Medium. Um auch im Falle der verdünnten Lösungen, für die allein die Dipoltheorie einigermaßen streng gilt, in den seinerzeit verfügten Meßbereich der Meterwellen zu kommen, versuchte man, möglichst „dicke" Moleküle herzustellen. Die Experimente mit Cetylalkohol (Goldammer) ergaben jedoch viel zu kleine Volumina, als man für die Drehung des Moleküls als Kugel voraussehen mußte. Die ließen sich nur deuten, indem man die Einstellung der OH-Gruppe als relativ unabhängig von der Einstellung des Gesamtmoleküles ansah.

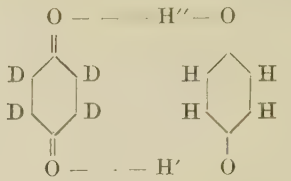
M. Magat (Paris). Eben, das ist einer der Gründe, weshalb ich denke, daß die Debye-Theorie nicht so einfach angewandt werden kann. Man operiert ja in der Debye-Theorie mit der makroskopischen Viskosität. Wie weit man das für diese Prozesse tun kann, ist sehr fraglich. Denn in der makroskopischen Viskosität haben Sie die Translations- und Rotationsbewegung. Hier kommt es im wesentlichen auf die Rotationsbewegung an. Sie werden wahrscheinlich eine kleinere Viskosität einsetzen müssen mit einer anderen Temperaturabhängigkeit. Aber das ist eine Frage, die, soweit ich weiß, noch nicht gelöst ist, die aber sehr interessant wäre.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich stimme mit Ihnen vollkommen überein, daß 1. die Struktureffekte in Flüssigkeiten außerordentlich stark in dielektrischen Dispersionen hervortreten. Ich stimme mit Ihnen auch damit überein, daß die ursprüngliche Debyesche Theorie mit dem Bild der Stokeschen Kugel zu stark vereinfacht ist. Ich möchte jedoch meinen, daß bei geeigneter Anordnung der Versuche, besonders an verdünnten Lösungen und bei richtiger Ausdeutung außer über die Struktur der Flüssigkeiten auch 2. wertvolle Aufschlüsse über Eigenschaften des Einzelmoleküls, seine Gestalt und seine inneren Beweglichkeiten gewonnen werden können.

M. Magat (Paris). Das scheint mir nicht ausgeschlossen. Wenn aber bei Molekülen, die Wasserstoffbrücken bilden können, gemessen wird, so ist die Deutung vermutlich anders.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Im Zusammenhang mit Wasserstoffbrücken muß ich sagen, daß ich an die Möglichkeit eines Protonentransfers glaube. Ich kann die letzten beiden Punkte, die Herr Magat angeführt hat, nicht als Beweis anerkennen. Bei den russischen Experimenten hat sich kein Übergang von Deuterium zwischen Chinon und Hydrochinon feststellen lassen. Das bedeutet aber nicht, daß ein solcher Übergang nicht stattfinden kann, wenn mehrere Wasserstoffbrücken eine fortlaufende Kette bilden, was bei diesen Versuchen nicht der Fall war.

M. Magat (Paris). Der Wasserstoffbrückenkomplex, um den es sich handelt, kann so geschrieben werden:



und es handelt sich um die Überführung von H' und H''.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Was passiert aber, wenn ein OH sich an ein weiteres OH angliedert, so daß man lange Ketten von OH-Gruppen bekommt? Bei dem angegebenen Experimente ist das nicht der Fall.

M. Magat (Paris). Da haben Sie zwei OH-Gruppen, und man weiß, daß es einen Komplex gibt.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Was ich meine, ist, daß das O seinerseits mit einem weiteren O einen Komplex bildet mittels einer zweiten Wasserstoffbrücke.

E. Hückel (Marburg/L.). Also Sie meinen, es ist etwas anderes, wenn ein Eimer in einer Kette von Feuerlöschern weitergereicht wird, als wenn der Eimer nur von einem zum nächsten gereicht wird und dort nicht weiter kann, das wäre also der Fall, der in Alkoholen vorliegt.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Ja, ich möchte hier auch auf japanische Messungen hinweisen, in denen festgestellt wurde, daß die Leitfähigkeit von flüssigen Alkoholen durch die Wanderung von Wasserstoffatomen bestimmt ist, dadurch, daß die Menge des an der Kathode entwickelten Wasserstoffs quantitativ der durchgeleiteten Elektrizitätsmenge entsprach. (Kakiuchi, Komatsu und Kyoya, J. Chem. Phys. **19**, 132 (1951).

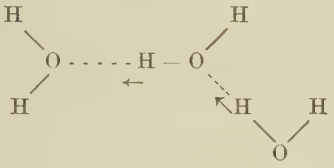
Zum andern Punkt: Die Aktivierungsenergie und damit auch die Wahrscheinlichkeit eines Umsprungs eines Wasserstoffatoms von einem Sauerstoffatom an ein anderes hängt stark davon ab, ob das zweite O-Atom seine H-Valenz bereits gesättigt hat. Fehlt in einer langen Kette von OH-Gruppen irgendwo ein H, so kann diese Lücke leicht die ganze Kette entlang wandern. Durch einen solchen Mechanismus haben Meakins und ich z. B. die hohen dielektrischen Verluste in festen Alkoholen gedeutet.

(Austral. J. Sc. Res. **A**., **4**, 213 (1951); ibid. **5**, 135 (1952).

M. Magat (Paris). Ich habe nur einige Einwände angegeben, die gegen den Wasserstoffatom-Sprung in den Wasserstoffbrücken sprechen, weil sie mir neu erschienen. Es gibt natürlich andere Einwände, die mir stichhaltig scheinen. Sowohl meine eigene Rechnung von 1936, wie die besseren modernen Berechnungen von Popple und Lennard, Jones und von Rowlinson zeigen, daß die Wasserstoffbrückenbildung auf rein elektrostatischen Kräften beruht. Die Dehnung der ursprünglichen OH-Bindung ist klein, so daß der Sprung unwahrscheinlich ist. Andererseits bekommt man für die Diffusionskonstante des Wassers denselben Wert, wenn man die Diffusion von H_2O in D_2O mißt, wo ein Wasserstoffsprung-Mechanismus möglich wäre, und wenn man die Diffusion von $H_2{}^{18}O$ in $H_2{}^{16}O$ untersucht, wo der Wasserstoffsprung-Mechanismus nicht hinein-

spielen kann. Ich will damit jedoch keinesfalls sagen, daß es nicht Umstände gibt, wo Wasserstoffsprünge vorkommen könnten.

M. Eigen (Göttingen). Besteht hier nicht auch ein Zusammenhang mit der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes der H_2O-Molekeln in der flüssigen Phase? Die Dissoziation erfolgt nach unseren Vorstellungen dann, wenn z. B. drei H_2O-Molekeln in folgender Weise assoziiert sind:



Wir konnten die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion zu etwa 2×10^{-5} sec^{-1} bestimmen*).

Freilich müssen die bei einem solchen Dissoziationsvorgang entstehenden Ionen gleich weiter wandern. Aber die Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen der Dissoziation neutraler H_2O-Molekeln könnte doch mit dem oben besprochenen Effekt zusammenhängen.

M. Magat (Paris). Und was passiert bei schwerem Wasser? Das wäre ja das Kriterium.

M. Eigen (Göttingen). Das haben wir noch nicht untersucht. Ich glaube nur, die Aktivierungsenergie für den Zerfall der H_2O-Molekeln müßte wesentlich größer sein, wenn man sich nicht einen solchen Mechanismus vorstellt.

M. Magat (Paris). Mit anderen Worten, Sie nehmen an, daß das H_3O^+-Ion eine gewisse Zeit existiert.

M. Eigen (Göttingen). Bei der Reaktion bilden sich ja Ionen (H_3O^+ und OH^-), die anschließend auseinander wandern.

M. Magat (Paris). Ich glaube, wir sprechen von zwei verschiedenen Sachen. Sie sprechen von Sprüngen, an denen Wasserstoffionen teilnehmen. Ich spreche über Sprünge von covalent-gebundenen Wasserstoffatomen.

E. Hückel (Marburg/L.). Kann dem Protonensprung zwischen Ionen nicht doch eine Relaxationszeit zugeordnet werden? Es ist natürlich die Frage, in welchen Frequenzbereich dieser Leitfähigkeitsmechanismus fällt.

M. Magat (Paris). Ja, da kann ich Ihnen nur eine Angabe machen. Ich habe vor Jahren das H_3O^+-Ion im Raman-Spektrum gesucht, in Salzsäurelösungen, in Wasser. Und man findet keine Bande, die einem solchen Ion zugeordnet werden könnte. Mit anderen Worten, die Lebensdauer eines solchen Ions in Wasser muß kürzer sein als 10^{-10} bis 10^{-12} sec.

M. Eigen (Göttingen). Zu dieser Frage haben wir gerade eine Veröffentlichung in Vorbereitung**).

Die spektroskopischen Ergebnisse sprechen ja für eine sehr kurze Lebensdauer eines bestimmten H_3O^+-Ions. Aus der anomalen Protonenbeweglichkeit kennt man die Aktivierungsenergie für den Transport. Sie ist ungefähr gleich der Aktivierungsenergie für die Bildung oder den Zerfall von Wasserstoffbrücken*).

Es ist anzunehmen, daß der geschwindigkeitsbestimmende (langsamste) Schritt bei der Protonenwanderung nicht im Sprung eines Protons in der H-Brücke, sondern in der Anlagerung weiterer Brückenglieder besteht. Die Verweilzeit eines Protons bei einer bestimmten H_2O-Molekel kann also durchaus von der Größenordnung der innermolekularen Schwingungszeiten sein, so daß man das H_3O^+-Ion spektroskopisch nur schwer nachweisen kann. Das Proton oszilliert hingegen in einem gewissen Strukturbereich sehr schnell hin und her, ein Transport über größere Strecken ist an die „Strukturwanderung", also an die Anlagerung weiterer Brücken gebunden.

Die Geschwindigkeit dieses Vorganges entspricht der des normalen Assoziationsvorganges im reinen Wasser. Spektroskopisch sind diese Strukturänderungen nur schwer zu unterscheiden (Nachträglich schriftlich): Es sind jedoch bei Säurelösungen Abweichungen gegenüber reinem Wasser vorhanden, die sich in dieser Richtung deuten lassen.

E. Fischer (Ankara) (schriftlich). In Anbetracht der vielen Probleme, die in diesem Beitrag angeschnitten sind, muß ich meine Diskussionsbemerkung auf einige mir wesentlich erscheinende Punkte beschränken und auf den Zusammenhang mit Messungen und Überlegungen, die wir seit 1937 zu den Fragen der dielektrischen Relaxation in Dipolflüssigkeiten beigetragen haben.

1. Im Jahre 1939 (1) stellten wir durch Vergleich der Relaxationszeiten der normalen Alkohole in verdünnter Lösung (im unpolaren Benzol) mit den vorliegenden Messungen an reinen Alkoholen fest, daß die Relaxationszeiten in den reinen Flüssigkeiten durch Assoziation wesentlich vergrößert sind, d. h. das Dispersionsgebiet ist infolge Assoziation nach längeren Wellen hin verschoben. Die Relaxationszeiten für die in Benzol verdünnt gelösten Einzelmoleküle Methyl- bis Cetyl-Alkohol lagen bei etwa 10^{-12} bis 10^{-11} sec, die zugehörigen λ_s ($\approx 2\pi c \tau$)-Werte bei 0,2 bis 2 cm, während der größte Teil der Dispersion bei den reinen Alkoholen bei erheblich längeren Wellen stattfindet. Dabei wurde betont, daß die Relaxationszeiten der Einzelmoleküle Mittelwerte $\bar{\tau}$ aus verschiedenen Relaxationszeiten des nicht starren Dipolmoleküls sind, von denen diejenige für die Einstellung des OH-Momentes unabhängig vom Molekülrest noch unterhalb 10^{-12} sec. liegen könnte. Aufschlußreich ist es nun, die Veränderung von $\bar{\tau}$ mit der Konzentration der Moleküle in der Lösung und den Übergang zum reinen Alkohol zu verfolgen. Die bereits bei kleinen Konzentrationen einsetzende Vergrößerung der Relaxationszeiten zeigt deutlich die Bildung von Komplexen höherer Zähligkeiten, welche Lebensdauern haben, die groß gegen die Relaxationszeiten der Momentorientierung der Komplexe sind. Bei hohen Konzentrationen und zum reinen Alkohol hin ändert sich das Bild insofern entscheidend, als das Verhältnis $\bar{\tau}/\eta$ (η = Viskosität) nach dem vorangegangenen Anstieg wieder abfällt. Als eine der möglichen Erklärungen gab ich an, daß die mittlere Lebensdauer der Verkettung durch H-Brücken für den reinen Alkohol kleiner ist als in der Mischung mit einer unpolaren Flüssigkeit, wo offenbar stabile Komplexe vorliegen. Diese durch andere Beobachtungen veranlaßte Erklärung (Vortrag und Diskussionsbemerkung Bunsentagung 1948 (2)) ist im wesentlichen dieselbe wie die

*) M. Eigen, Z. phys. Chem. **1954**, Heft 1; vgl. hierzu auch die Schallabsorptionsmessungen von K. Tamm und G. Kurtze (Acustica **1954**, im Druck).

**) Veröffentlichung gemeinsam mit E. Wicke und Th. Ackermann (im Druck).

*) Vgl. Z. Elektrochemie **56**, 176, 836 (1952).

hier von Magat und Mitarbeitern ausführlich entwickelte, und ich stimme mit den Verfassern in ihrer Meinung über die Brauchbarkeit dieser Beschreibung überein. Wenn unter „molécule libre" etwa derselbe Zustand verstanden wird, der sich in verdünnter Lösung eines Dipolmoleküls in einem unpolaren Lösungsmittel einstellt und für welchen in zahlreichen Fällen Messungen der Relaxationszeiten vorliegen, so ist es wohl sinnvoll, mit den vorliegenden Messungen Beziehungen zu suchen. Die im Bericht angegebenen λ_s-Werte des zweiten Dispersionsgebietes für die reinen Hexyl- bis Decyl-Alkohole entsprechen gut den Messungen für die Einzelmoleküle in verdünnten Lösungen. Ebenso entsprechen die vermuteten λ_s-Werte der zweiten Dispersionsstufe für die niedrigeren Alkohole den Resultaten in verdünnter Lösung. Für die Orientierung von „freien Dipolmolekülen" sollte eine gewisse Verteilung von Relaxationszeiten zu erwarten sein, insbesondere bei größerer Kettenlänge. Wie weit die Messungen darauf Hinweise geben, wäre interessant zu prüfen, falls die Genauigkeit der Messungen bei sehr kurzen Wellen bereits genügend zuverlässig ist. Für das Auftreten einer dritten Dispersionsstufe (deren Anfangs-DK-Wert mit dem DK-Wert im festen Zustande übereinstimmt) scheint mir die Annahme naheliegend und diskutabel, daß es sich um Drehung bzw. Drehschwingung der nicht assoziierten OH-Dipole unabhängig vom Molekülrest handelt. Entsprechendes könnte für die Endgruppen der aliphatischen Bromide und Chloride gelten. Dabei bliebe offen, ob bei diesen unterhalb des Millimeterwellengebiets liegenden Dispersionen Resonanzen in Frage kommen, wie sie offenbar bei Aminen und Äthern möglich sind (3). Bei einem Versuch, bei den Estern den Unterschied von ε_∞ und n^2_{opt} zu erklären, wäre zu beachten, daß es sich nicht um Dipolmoleküle mit starrem Moment handelt (innere Drehbarkeit) und die Valenzwinkelung am /Ö\-Atom nicht als völlig starr anzusehen sein dürfte.

2. Ich kann nicht der extremen Meinung zustimmen, daß mit der Feststellung verschiedener Dispersionsstufen die Messungen des dielektrischen Verlustes bei längeren Wellen entwertet sind und keine definierten Aussagen ergeben können. Im Falle mehrerer Dispersionsstufen $\varepsilon_{oi} - \varepsilon_{\infty i}$ mit Einzelrelaxationszeiten τ_i ist

$$\varepsilon'' = \sum_i \frac{(\varepsilon_{o\,i} - \varepsilon_{\infty\,i})\,\omega\,\tau_i}{1 + \omega^2\,\tau_i{}^2}$$

mit $\sum_i (\varepsilon_{oi} - \varepsilon_{\infty\,i})\,\varepsilon_{o1} - n^2_{opt}$.

Für genügend lange Wellen ($\omega^2\,\tau_i \ll 1$) ist die von mir als „Langwellen-Relaxationszeit" (1) eingeführte Größe $\bar{\tau} = \varepsilon''/\omega\,(\varepsilon_{o1} - n^2_{opt})$ also gleich

$$\sum_i \frac{(\varepsilon_{oi} - \varepsilon_{\infty\,i})}{\varepsilon_{o\,1} - n^2_{opt}}\,\tau_i$$

und durch Messung von ε'' bestimmt. Sie ist also ein physikalisch sinnvoll definierter Mittelwert der vorhandenen Einzel-Relaxationszeiten unter der Voraussetzung, daß der Gesamtabfall $(\varepsilon_{o1} - n^2_{opt})$ auf Relaxationsprozesse zurückzuführen ist, und sie ist auch stets als solch ein Mittelwert und nicht als Einzelrelaxationszeit bezeichnet worden. Man sieht an der Formel für $\bar{\tau}$ unmittelbar, in welcher Weise aus Bestimmungen von $\bar{\tau}$ bereits das Wirksamwerden kleiner Einzelrelaxationszeiten festgestellt werden kann, wie es in vielen Fällen erfolgreich geschehen ist (4). Selbst wenn der jetzt festgestellte kleine Unterschied zwischen n^2_{opt} und dem ε_∞-Wert bei cm- oder mm-Wellen nicht auf Relaxation beruht, werden bei Ersetzen von n^2_{opt} durch diese ε_∞-Werte in den Formeln die $\bar{\tau}$-Werte nur geringfügig geändert (ohne die Schlüsse zu ändern), und auch ohne diese Abänderung bleibt der $\bar{\tau}$-Wert physikalisch sinnvoll und verwertbar. Ich erinnere daran, daß zuerst aus einer systematischen Bestimmung von $\bar{\tau}$-Werten das Vorhandensein sehr kleiner Relaxationszeiten sicher erkannt wurde. Das Auftreten mindestens einer weiteren Dispersionsstelle für Alkohole und Wasser ordnet sich ganz in das Bild ein, das man sich nach den früheren Untersuchungen gemacht hat, während ein Verlauf, der nur durch eine einzige Relaxationszeit zu beschreiben ist, im Falle der assoziierten Flüssigkeiten schwer verständlich gewesen wäre.

3. Das von den Berichtern für weitere Untersuchung vorgeschlagene Beispiel Phenol ist von mir bereits untersucht worden (5), und zwar ist die Lösung von Phenol von großer Verdünnung ab bis zu hohen Konzentrationen in CCl_4 durch Bestimmung der $\bar{\tau}$-Werte untersucht und diskutiert worden, und die Untersuchung hat Herrn Huber (München) angeregt, die Untersuchung bis in dcm-Wellengebiet fortzusetzen, was im wesentlichen eine Bestätigung meiner Resultate gab (s. Physik. Verhandlg. 1951, ausführl. Veröffentlichung im Druck). Es wäre sehr verdienstvoll, wenn die Untersuchung an diesem interessanten Beispiel nun auch ins cm-Wellengebiet fortgesetzt werden würde.

Der vorliegende Bericht wird durch die gebotene Abrundung des bisherigen Bildes auf Grund der neueren Meßergebnisse und durch das Offenbarwerden vieler Probleme wertvolle Anregung vermitteln.

Literatur

1) Fischer, E., Physik. Z. **40**, 645 (1939).
2) Fischer, E., Z. Elektrochem. **53**, Diskuss.-Bemerk. S. 16, 16ff. (1949).
3) Z. Naturforschg. **4a**, 707 (1949) und (2).
4) Siehe z. B. die in (3) zitierten älteren Arbeiten des Verfassers.
(5) Z. Naturforschg. **5a**, 628 (1950); **8a**, 168 (1953).

Aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Meß- und Prüfabteilung

Dielektrische Dispersion an Hochmolekularen

von F. Würstlin

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1953)

Das Referat folgt im wesentlichen der jüngsten zusammenfassenden Darstellung (1). Ergänzungen wurden vorgenommen durch Verwendung neuerer Arbeiten und durch eine breitere Verwendung von thermodynamischen Daten für den dielektrischen Relaxationsvorgang *).

Die ersten dielektrischen Dispersionsmessungen an hochmolekularen Festsubstanzen wurden an vulkanisierten Kautschukproben durchgeführt (2). Die Dispersionskurven über der Temperatur verschoben sich mit steigendem Schwefelgehalt nach höheren Temperaturen, und die Aktivierungsenergie für den elektrischen Relaxationsprozeß stieg in derselben Richtung an (2)

Kautschuk	Δ E in kcal/Mol
+ 2 % Schwefel	25,2
4 „	26,1
8 „	28,6
12 „	32,3
18 „	38,6
23 „	46,0
26 „	49,6

Da die Isoprenketten in diesen Proben nur an wenigen Stellen durch Schwefelbrücken miteinander verbunden waren, konnte man das ganze System als eine Lösung von Schwefeldipolen in den unpolaren Isoprenketten auffassen, wobei sich nach der Debyeschen Dipoltheorie das Partialmoment der Schwefelbrücke im Vulkanisat zum selben Wert wie das des niedermolekularen Thioäthers errechnen ließ (3).

Diese Messung ist, verglichen mit anderen Dispersionsmessungen an hochmolekularen Substanzen, als Sonderfall zu betrachten. Alle aus polaren monomeren Bausteinen aufgebauten Polymerisate und Kondensate sind konzentrierte Dipolsubstanzen, deren Dispersionserscheinungen auf eine weitgehende Verschmierung der Relaxation hinweist (4).

*) Für die Zusammenstellung dieser Werte danke ich auch hier Herrn Dr. Thurn.

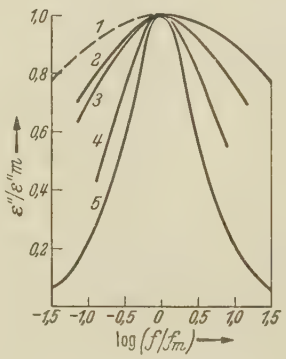


Abb. 1. Die Verschmierung der Relaxation für verschiedene Hochpolymere 1. Polyvinylchlorid, 2. Polyvinylchlorid-Diphenyl 80 : 20, 3. Polystyrol-Diphenyl 80 : 20, 4. Polyvinylchlorazetat, 5. Debye-Kurve

Es ist daher verständlich, daß man bei allen unverdünnten hochmolekularen Festsubstanzen sehr breite Dispersionskurven über der Frequenz erhält, die sich über mehrere Größenordnungen der Frequenz erstrecken können. Die Aufzeichnung in Form des Cole-Bogens gibt dabei nicht nur Übergänge vom Halbkreis zu Kreisbögen, sondern auch starke Abweichungen von der Kreisform (5) bis zur Andeutung von diskreten Relaxationsstufen.

Alle hochmolekularen Substanzen besitzen einen starken Temperaturgradienten der Viskosität. Es ist so ohne weiteres einzusehen, daß der Dispersionsverlauf als $f(T)$ sich auf einen Temperaturbereich von 30—50° C Breite zusammendrängen läßt. Zweifellos läßt sich diese Art der Dispersionsmessung wesentlich einfacher durchführen. Rein praktische Gesichtspunkte führen so häufig dazu, statt der physikalisch sinnvolleren Methode der Frequenzvariation die physikalisch undurchsichtigere, aber apparativ wesentlich einfachere Methode der Temperaturvariation zu wählen. Dazu kommt noch, daß viele der Untersuchungen weniger vom physikalischen als vom chemischen Standpunkt aus durchgeführt werden, wobei in erster Linie das Temperaturverhalten der hochmolekularen Substanz interessiert und die physikalische Untersuchungsmethode nur ein Mittel ist, um das Temperaturverhalten der Substanz

in Zahlen zu fassen. An Hand dieser Temperaturen der Dispersionslagen läßt sich eine qualitative Systematik der Bauprinzipien linearer hochmolekularer Substanzen durchführen (6). Die Dispersionsmessung durch Temperaturvariation gewinnt physikalisch sofort an Bedeutung, wenn man Kurvenscharen mit der Frequenz als Parameter aufnimmt. Man hat damit die Möglichkeit einer Darstellung von $\tau = f(1/T)$, aus der sich die thermodynamischen Daten für den Relaxationsvorgang ergeben. Beispiele für diese Meßmethodik sind im folgenden mehrfach zu finden.

Ein Überblick über die bisher bekannten Dispersionserscheinungen an Hochmolekularen ergibt nach Müller-Schmelzer (1), daß wenigstens zwei Dispersionsmechanismen möglich sind: a) Orientierung von Partialdipolen, die starr mit Molekülgruppen verbunden sind und somit Orientierungsumlagerungen von Kettenstücken oder Seitkettenteilen voraussetzen, b) Umlagerungen eines einzelnen Atoms (Protonensprung), die nicht die Kettenbeweglichkeit zur Voraussetzung haben. Die zwei Vorgänge können sich u. U. nebeneinander abspielen, wobei der Protonensprungmechanismus die kleinere Relaxationszeit τ bzw. tiefere Temperaturlage besitzt im Vergleich zur Dipol-Orientierung der Kettenstücke. Ein Beispiel für ein derartiges Nebeneinander beider Dispersionsvorgänge ist in Abb. 2 zu sehen, in welcher der *tg δ* in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur für Polyterephthalsäureglykolester aufgetragen ist (7).

Aus der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Werte ergeben sich Aktivierungsenergie und -Entropie für die beiden Orientierungsvorgänge. Der Orientierungsbeitrag der Kettenteilstücke im Hochtemperaturprozeß zeichnet sich durch die wesentlich höhere Aktivierungsenergie von 90,4 kcal/Mol aus gegen 12,4 kcal/Mol des Niedertemperaturprozesses, der sehr wahrscheinlich einem Protonensprungmechanismus der OH-Gruppen der Kettenenden zuzuordnen ist. Derartige Prozesse können sich auch in festen Substanzen im Hochfrequenzbereich abspielen, wenn OH- oder NH-Dipole vorhanden sind. Solche Dispersionen wurden in Anilin- bzw. Phenol-Formaldehydharzen beobachtet sowie auch in den verschiedenen Zellulosen (8).

Mehrfach sind auch in linearen Hochmolekularen verschiedene dielektrische Dispersionsstufen bestimmt worden (ähnlich wie bei mechanischen Dispersionsmessungen, s. Ref. Wolf-Schmieder), deren Zuordnung zu bestimmten Orientierungsvorgängen meist noch nicht einwandfrei gelungen ist. Fuoss stellt dieses Nebeneinander zweier Dispersionsstufen bei mehreren linearen Polymerisaten fest (4, 9). Aus diesen Daten errechnete W. Kauzmann die Aktivierungsenergien für die beiden Orientierungsprozesse bei Polyvinylchlorid. Eine neuere Arbeit von Dyson (10) liefert hierzu Vergleichsmaterial:

	Δ E in kcal/Mol	
Hochtemperaturprozeß	120	75
Tieftemperaturprozeß	20	14
	nach Kauzmann	nach Dyson

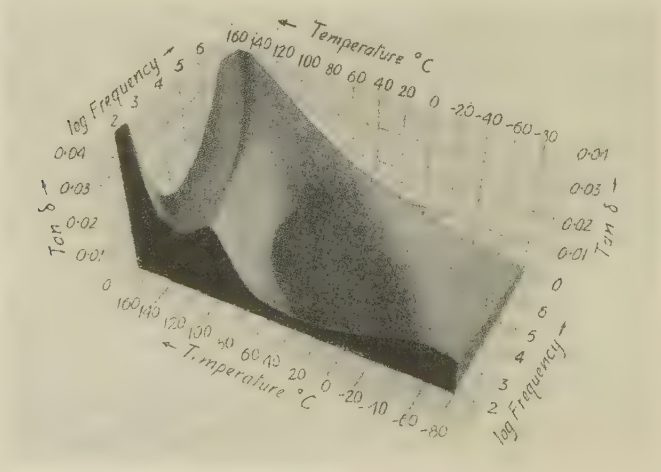


Abb. 2. Fläche des Verlustwinkels für Terylen

Der energiehöhere Vorgang ist ohne Zweifel auf die Orientierungsumlagerung von Kettenstücken zurückzuführen.

Die Relaxationszeit τ bzw. die Temperaturlage der DK-Dispersion zeigt bei den Hochmolekularen nicht nur eine Abhängigkeit von der chemischen Konstitution der Moleküle, sondern auch innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Man findet in jeder solchen Reihe mit steigendem Molekulargewicht einen Anstieg der Relaxationszeit T bzw. eine Verlagerung der Dispersion nach höherer Temperatur, bis ein

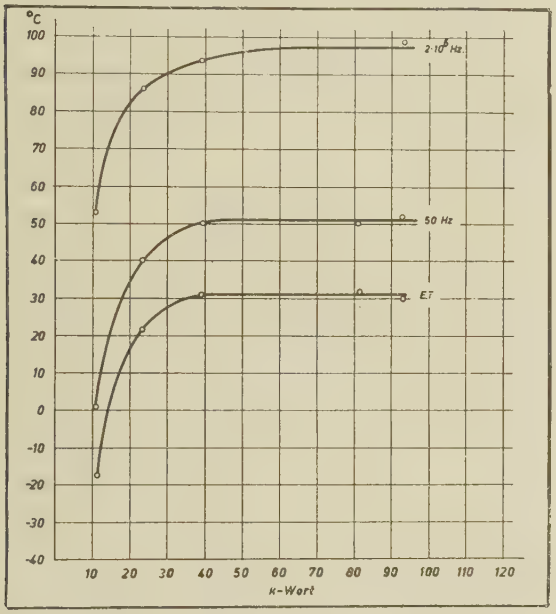


Abb. 3. Einfriertemperatur (ET) und die Lage des Verlustwinkelmaximums von Polyvinylazetat als Funktion des k-Wertes

asymptotischer Endwert erreicht wird, der vom weiter ansteigenden Molekulargewicht unabhängig ist (11). Zur Deutung dieser Kurve scheint die Auffassung berechtigt, daß sich eine hochmolekulare Substanz in Segmenten bewegt, wobei das Grenzmolekulargewicht etwa die Größe des Kopplungsbereiches (12) charakterisiert, über die hinweg sich eine örtliche Drehbewegung bemerkbar macht. Diese für die Drehung der Kettenstücke um ihre Fadenachse maßgebenden Segmente sind nicht mit den Kuhnschen Segmenten gelöster Hochmolekularer identisch. Es ist zu erwarten, daß der Kopplungsbereich des Festkörpers größer ist als die Länge des Fadenelements der freien Kette in Lösung. Wie die Abb. 4 zeigt wird jedoch der Kopplungsbereich des Festkörpers kleiner bei stufenweisem

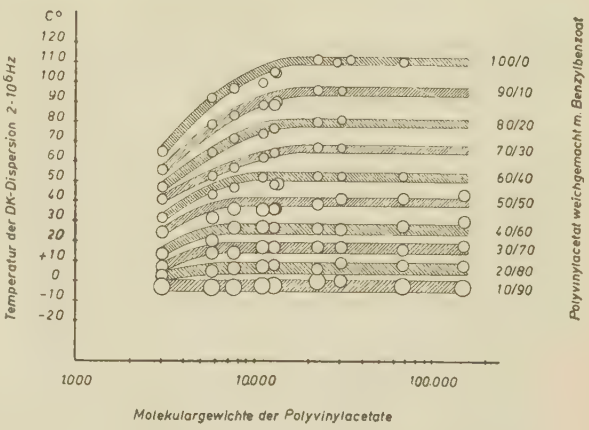


Abb. 4. DK-Dispersion für weichgemachte Polyvinylazetate in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Weichmachung

Zusatz von Lösungsmittel (13). Man kann dies wohl in Zusammenhang bringen damit, daß bei einem ansteigenden Zusatz von Lösungsmittel oder Weichmacher zur polaren hochmolekularen Substanz die Aktivierungsenergie der Orientierungspolarisation abnimmt. Nach Messungen und Berechnungen von Dyson (10) kann man bei hohem Weichmacheranteil bis auf ca. 20 kcal/Mol herunter kommen.

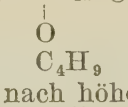
Brouckere und Nechel (14) haben in 4—8 %iger Lösung von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran die Aktivierungsenergie zu 2,2 kcal/Mol bestimmt.

Leider existieren bisher nur wenige Messungen, die sich zur Ermittlung des Kopplungsbereiches benutzen lassen. Es seien hier nur zwei Fälle angeführt. Bei Polyvinylchlorid ist aus Messungen von R. M. Fuoss (15) sowie Charbonnière (15) zu schließen, daß im Bereich der technisch hergestellten Polyvinylchloride immer noch eine Abhängigkeit der Dispersionslage vom Molekulargewicht vorhanden ist und der Kopplungsbereich der Festsubstanz im Polyvinylchlorid außerordentlich groß sein muß. Bei Linearpolymeren mit hoher Kettenbeweglichkeit wird dagegen ein kleiner Kopplungsbereich festgestellt. In einer Arbeit über Chloropren wird beispielsweise die Relaxationseinheit des dielektrischen Vorganges zu 17 Kohlenstoff-Atomen bestimmt (17).

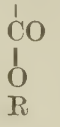
Diskutiert man nun allgemein die dielektrische Dispersion an Hochmolekularen, so folgt man am besten einer von Müller-Schmelzer (1) getroffenen Einteilung und behandelt zuerst die amorphen glasig erstarrenden Hochpolymeren, die ähnliche Dispersionserscheinungen aufweisen wie

glasig erstarrende niedermolekulare Substanzen. Die Höhe des DK-Sprunges ist im allgemeinen um so größer, je höher die Partialmomente der polaren Gruppen sowie die Konzentration der polaren Gruppen ist. Die Erhöhung der Partialmomente bewirkt dabei eine Erschwerung der Kettenbeweglichkeit, so daß die Relaxationszeit zu längeren Zeiten zu verschoben wird, bzw. die Dispersion sich zu höheren Temperaturen verlagert. In der Reihe der Vinylpolymerisate $-[CH_2 - CHX]_n-$ ergibt sich so eine Verlagerung der Dispersion nach höheren Temperaturen, wenn bei -X ein schwacher Dipol durch einen stärkeren ersetzt wird. Die Erhöhung der Konzentration kann allerdings zu teilweiser bis vollständiger Dipolkompensation führen mit dem umgekehrten Effekt einer Verkleinerung der Dispersion sowie einer Verschiebung nach kleinen Relaxationszeiten bzw. niederen Temperaturen. Als Beispiel einer solchen Tendenz sei die Änderung der Eigenschaften beim Übergang vom Polyvinylchlorid $-[CH_2-CHCl]_n-$ zum Polyvinylidenchlorid $-[CH_2-CCl_2]_n-$ angeführt. Die Dispersion verlagert sich dabei um ca. 90° C. Das Ende einer solchen Tendenz ist das aus Partialdipolen symmetrisch aufgebaute und daher unpolare Polytetrafluoräthylen $-[CF_2-CF_2]_n-$.

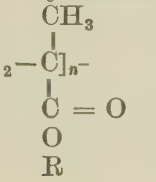
Eine Verschiebung der Dispersion nach höheren Temperaturen wird auch beobachtet beim Einbau von Atomen oder Atomgruppen, die eine sterische Behinderung der Kettenbeweglichkeit und damit der Orientierungspolarisation ergeben. In (6) wird als Beispiel dafür die Reihe der Polyvinylbutyläther $-[CH_2-CH]_n-$ genannt,



deren Dispersion sich nach höheren Temperaturen verschiebt beim Übergang vom n-Butyl- über den iso-Butyl- zum tertiären Butyläther. Auch beim Übergang vom Polyacrylsäuremethylester $-[CH_2-CH]_n-$



zum Polymethacrylsäuremethylester



wird eine Verlagerung der Dispersion nach höheren Temperaturen beobachtet (18). Die mit verschiedenen Frequenzen durchgeführten dielektrischen Messungen erlauben eine Errechnung der Aktivierungsenergie mit dem etwas fraglichen Ergebnis einer kleineren Aktivierungsenergie beim Methacrylsäureester gegenüber dem Acrylsäureester. Das Ergebnis wird zwar von Broens und Müller (19) auf Grund eigener Messungen bestätigt.

	ΔE	kcal/Mol
Polymethacrylsäure-methylester	24 (18)	21 (19)
Polyacrylsäuremethylester	51 (18)	55 (19)

Es besteht jedoch der Verdacht, daß die der Kettenbeweglichkeit entsprechende Dispersion des Polymethacrylsäureesters bei höheren Temperaturen liegt und in diesen Messungen noch nicht erfaßt ist. Eine mit 20 Gew.Teilen weichgemachte Probe 80/20 ergibt nach Messungen von (18) eine Aktivierungsenergie von 41 kcal/Mol. Bei dieser Messung ist wahrscheinlich die fragliche Dispersionsstelle erfaßt.

Starke sterische Behinderungen ergeben sich auch bei Einbau aromatischer Gruppen in die Fadenmoleküle. Ein Vergleich ist möglich bei aliphatisch gebauten Polyestern $-[O-R'-O-CO-R''-CO]_n-$ und dem bereits erwähnten Terephtalsäure-Glykol-Ester (Terylen). In (9) und (20) sind mehrere aliphatische Polyester angeführt mit Aktivierungsenergien von 12 bis 26 kcal/Mol, während nach (7) bei Terylen 90,4 kcal/Mol beobachtet wird.

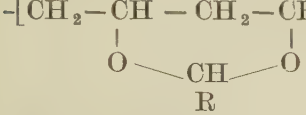
Der Einbau der Dipole in seitständigen Gruppen führt zu einheitlicheren Relaxationsmechanismen als ein Einbau in die Hauptkette. Endständige Dipole an Seitenketten können hohe Beweglichkeit besitzen, und die Analyse der dielektrischen Dispersion deutet auf einen einfachen Relaxationsmechanismus. Mead und Fuoss (21) haben darauf hingewiesen, daß Polyvinylchloracetat $-[CH_2-CH]_n-$ eine

stark ausgeprägte elektrische Dispersion zeigt mit einer Relaxationszeit-Verteilung, die nahezu der einer reinen Debye-Kurve entspricht (s. Abb. 1, Kurve 4). Aus den vergleichenden dielektrischen Messungen an Polyvinylacetat und Polyvinylchloracetat (21) hat W. Kauzmann (9) die Aktivie-

rungsenergie des dielektrischen Vorganges für beide Hochpolymere zu 57 kcal/Mol bestimmt.

Die Verlängerung der Seitketten führt durch Verringerung der zwischenmolekularen Kräfte zu einer Erhöhung der Kettenbeweglichkeit. Dies kommt zum Ausdruck bei den Polyacrylsäureestern und Polymethacrylsäureestern, bei denen sich die Dispersion mit Verlängerung des aliphatischen R zuerst stark nach niederen Temperaturen verschiebt, um dann mit weiterer Verlängerung einen Tiefstwert zu erreichen. Bei Einbau von *n*-Alkylen in die Seitkette kann eine Komplikation dadurch auftreten, daß die genügend langen Seitketten Anlaß zur Kristallisation geben.

In neuerer Zeit sind auch dielektrische Messungen an Polyvinylacetalen ausgeführt



die ebenfalls die innere Erweichung der Polymerisate durch Verlängerung von R beweisen an Hand der Verschiebung der Dispersion, nach niederen Temperaturen sowie an Hand der Verkleinerung der Aktivierungsenergien (s. Tab. 1). Auch hier ist wieder der Sprung vom Formal zum Acetal ungleich größer als der vom Acetal zum Butyral.

Die vorstehende Diskussion der elektrischen Dispersion an linearen polaren Hochpolymeren zeigt einen recht guten qualitativen Zusammenhang der relativ einfachen elektrischen Erscheinungen mit der chemischen Konstitution, solange es sich um amorphe Produkte handelt. Bei den kristallisierenden polaren Hochpolymeren treten kompliziertere dielektrische Kurven auf. Man findet im allgemeinen bei Abkühlung aus der Schmelze bei einer bestimmten Temperatur einen oft plötzlich einsetzenden und fast senkrechten Abfall der DK, der einer Festlegung der polaren Gruppen im Kristallgitter zuzuordnen ist, wie dies auch oft bei niedermolekularen Substanzen zu finden ist. Hier fällt jedoch die DK im allgemeinen bis auf den optischen Wert $\varepsilon = n^2$ ab. Da bei Hochpolymeren eine vollständige Kristallisation wegen der durchlaufenden Ketten nie möglich ist, bleiben unterhalb der Kristallisationstemperatur immer amorphe Bereiche übrig, deren polare Gruppen dann bei etwas tieferer Temperatur ihre Orientierungsfähigkeit verlieren.

In Abb. 5 sind die dielektrischen Messungen an zwei isomeren Polyestern auf-

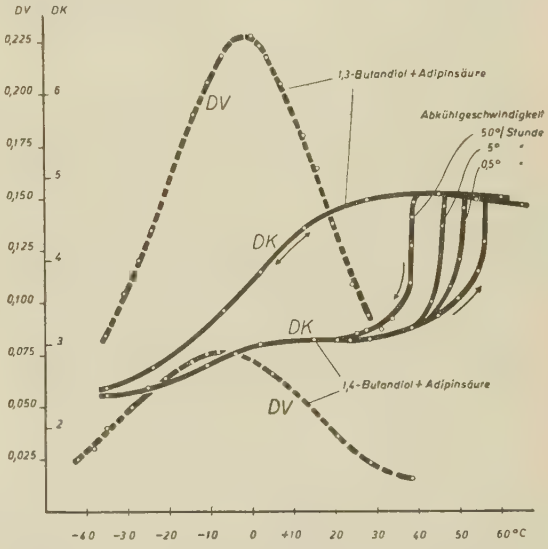


Abb. 5. Anomale Dispersion, gemessen bei 10^7 Hz, an den Polyestern aus: 1-4-Butandiol-Adipinsäure (kristallin), 1-3-Butandiol-Adipinsäure (nicht kristallin)

Tabelle 1

f in kHz	Polyvinylformal R = H				Polyvinylacetal R = CH_3				Polyvinylbutyral R = C_3H_7			
	T °K	ΔF	ΔH	ΔS	T °K	ΔF	ΔH	ΔS	T °K	ΔF	ΔH	ΔS
0,05	389	18,7	111,2	237								
0,1	392,1	18,3		237	359,2	16,7	71,2	152				
0,3	394,2	17,5		238	363,2	16,1		152	356,1	15,7	65,2	139
1	397,5	16,7		238	366,6	15,2		152	359,2	15,2		139
3	400,2	15,9		238	371,2	14,7		152	363,6	14,4		140
10	404,2	15,1		238	375,2	14,0		153	369,6	13,7		139
30	408,4	14,4		237	380,7	13,4		152	374,6	13,1		139
100	412,2	13,6		237	387,2	12,7		151	379,1	12,4		139

Δ F = freie Energie in kcal/Mol
Δ H = Enthalpie in kcal/Mol
Δ S = Entropie in cal/°C/Mol

gezeichnet, von denen der eine partiell kristallisiert, während der andere infolge der seitständigen Methyl-Gruppe zu keiner Kristallisation befähigt ist (13). Der nicht kristallisierende Polyester aus Adipinsäure + 1,3-Butandiol ergibt so eine ausgeprägte anomale DK-Dispersion, während bei dem kristallisierenden Polyester die DK mit fallender Temperatur zuerst in einer steilen Stufe mit der Kristallisation abfällt, um dann bei noch etwas niedrigerer Temperatur eine schwächere anomale DK-Dispersion zu zeigen, die den restlichen, nicht ins Kristallgitter eingebauten polaren Gruppen zuzuordnen ist.

Der Kurvenverlauf in Abb. 5 deutet darauf hin, daß aus den Temperaturkurven der DK die Menge des kristallisierenden Anteils abschätzbar ist. Die dielektrischen Messungen können so bei polaren hochmolekularen Substanzen bei Strukturuntersuchungen an kristallisierenden Substanzen eingesetzt werden.

Die bisherige Diskussion experimenteller Untersuchungen erstreckte sich auf reine amorphe und kristalline hochmolekulare Substanzen. Es sei jetzt auf einige Arbeiten eingegangen, die sich mit hochpolymeren Mischsubstanzen beschäftigen. Die Mischung ist hier in weitem Sinne gemeint und kann so eine Mischpolymerisation oder -Kondensation sein oder auch eine Mischung von Komponenten, wobei nur die eine hochpolymer zu sein braucht. Von großer technischer Wichtigkeit sind Mischpolykondensate und -Polymerisate, da sie eine breite Variationsmöglichkeit der Eigenschaften zulassen, wobei aber durch die hauptvalenzmäßige Bindung der Mischkomponenten der hochmolekulare Charakter der Substanzen erhalten bleibt. Bei der Mischpolymerisation von Komponenten, die keine Kristallisationsneigung besitzen, erhält man im allgemeinen Eigenschaften, die linear zwischen den Eigenschaften der beiden Ausgangspolymerisate liegen. Wesentlich komplizierter können dagegen die Eigenschaften innerhalb von Reihen sein, bei denen das eine Ausgangspolymerisat partiell kristallin ist. In (13) ist das Ergebnis dielektrischer Messungen an zwei Serienversuchen aufgezeichnet, bei denen der kristallisierende Polyester aus Bernsteinsäure + 1,4 Butandiol kombiniert wurde mit dem nicht kristallisierenden Polyester aus Bernsteinsäure + 1,3-Butandiol. Eine Mischung der beiden Polyester läßt sich dielektrisch als solche erkennen, da sich der kristallisierende Anteil auch in geringer Konzentration noch bemerkbar macht. Bei einer hauptvalenzmäßigen Mischung durch Mischkondensation unter Verwendung einer kontinuierlich geänderten Mischung 1,4-Butandiol + 1,3-Butandiol erhält man eine Reihe, bei der die Kristallisation wesentlich rascher unterdrückt wird. (s. Abb. 6).

Dieses Problem der Kristallisationsbeeinflussung durch Mischung, Mischkondensation u. ä. spielt für die technische Anwendung hochpolymerer Substanzen eine große Rolle, und eine Analyse dieser Mischungen ist auch mit mechanischen Dispersionsmessungen möglich, wobei diese Messungen sogar größere Bedeutung besitzen, da sie offensichtlich höheres Auflösungsvermögen besitzen und auch bei unpolaren Substanzen angewendet werden können (s. Referat Wolf-Schmieder).

Die Mischungen mit einer hochpolymeren Komponente sind außerordentlich variationsreich und für die Anwendung der Hochpolymeren von großer Bedeutung. Die hochpolymeren Stoffe werden oft in Kombination mit Füllstoffen (Ruß, Mineralstoffe, Pigmente u. ä.) als Dielektrikum verwendet. Hier ist zu erwarten, daß bei inerter Mischung von hochmolekularer Substanz und Füllstoff sich die dielektrischen Eigenschaften nach der Inhomogenitätstheorie von K. W. Wagner berechnen lassen aus den Eigenschaften der Komponenten. Ob sich ein Füllstoff als inerter Stoff verhält oder mit der hochpolymeren Substanz in Wechselwirkung steht, kann nach (17) mit Hilfe der Relaxationszeit der Dipolorientierung entschieden werden, wobei eine Veränderung der Relaxationszeit des reinen Hochpolymeren durch Zumischung des Füllstoffes auf eine derartige Wechselwirkung deutet.

Diese Veränderung der Relaxationszeit tritt bei Zumischung eines Lösemittels ein, was von technischer Bedeutung ist beim Vorgang des Quellens und Weichmachens durch äußere Weichmacher. Den letzteren Vorgang haben R. M. Fuoss (24) sowie Davis, Miller, Busse (25) zum ersten Mal dielektrisch untersucht, und anschliessend erschienen eine Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Problem der Weichmachung auf Grund dielektrischer Messungen befaßten.

Alle Messungen lassen erkennen, daß die dielektrischen Kurven über der Temperatur mit dem Zusatz von Weichmacher sich

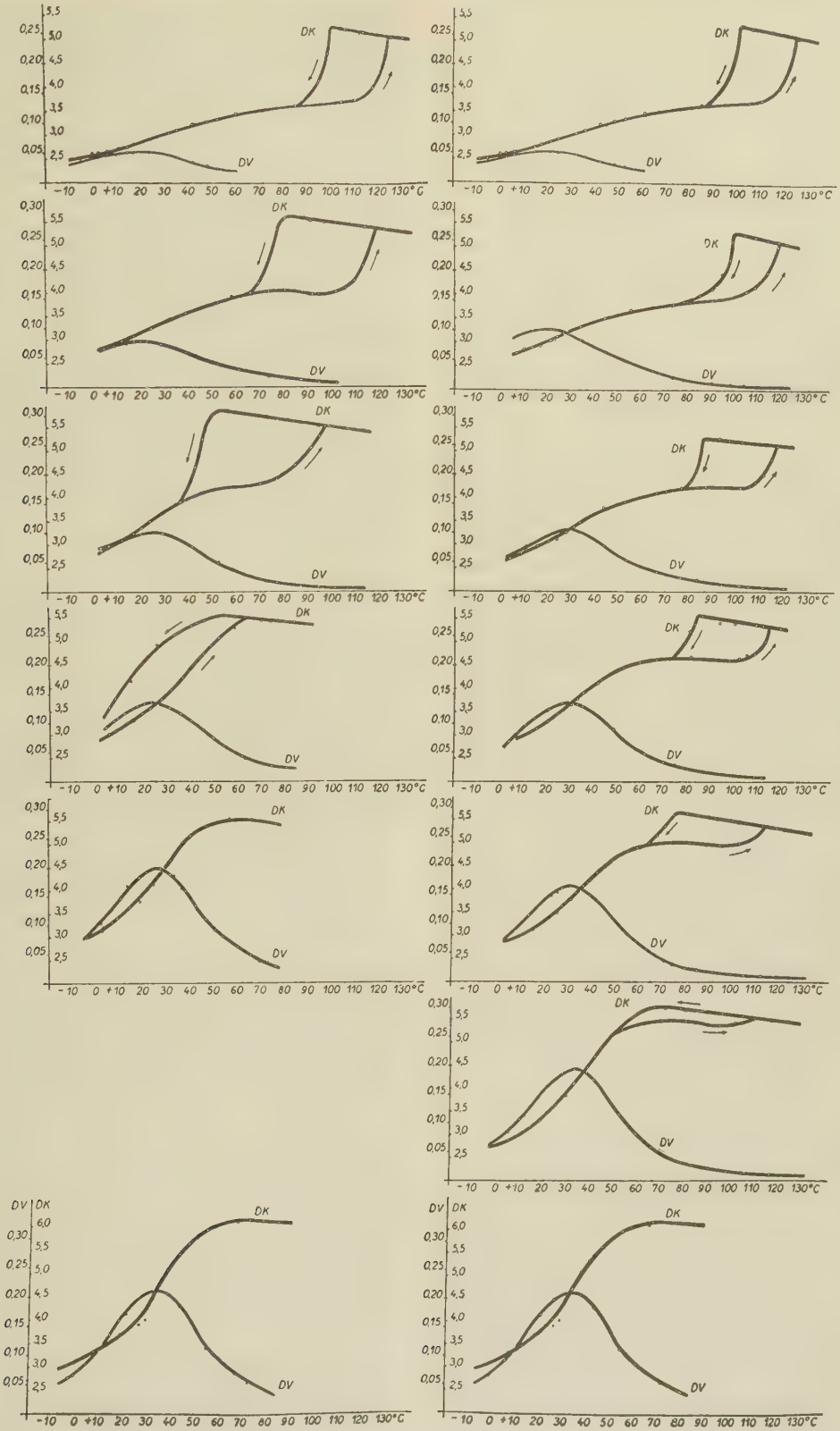


Abb. 6. Vergleichende Messungen bei 10^7 Hz an Polymischestern und Polyestergemischen

Polymischester aus Bernsteinsäure + a Tl. 1,4 – Butandiol + b Tl. 1,3 – Butandiol

Polyestergemische aus a. Tl. Bernsteinsäure + 1,4 Butandiol b. Tl. Bernsteinsäure + 1,3 Butandiol

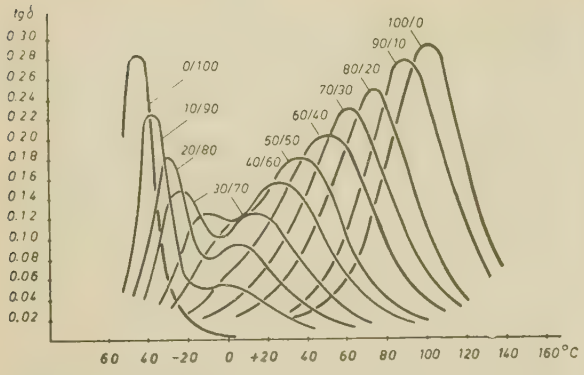


Abb. 7. tgδ als Funktion der Temperatur bei 2.10^6 Hz für Polyvinylazetat (MG 11000), weichgemacht mit Benzylbenzoat.

nach niederen Temperaturen verschieben, entsprechend einer Verringerung der inneren Viskosität, die sich auch an Hand des Abfalls der Aktivierungsenergie für den dielektrischen Vorgang bemerkbar macht (9). Die dielektrischen Messungen können so zu einer vergleichenden Beurteilung der weichmachenden Wirkung herangezogen werden. Mit zunehmendem Weichmacherzusatz erfahren die Kurven nicht nur eine Verschiebung, sondern auch eine Veränderung der Form (s. Abb. 7), und zwar zuerst eine Verschmierung, die von einer gewissen Weichmacherkonzentration ab ein zweites Maximum erkennen läßt. Dieses, dem reinen Weichmacher zugehörige Maximum prägt sich mit weiter ansteigender Weichmacherkonzentration stärker aus und wandert nach tieferen Temperaturen, während gleichzeitig das Maximum der solvatisierten hochmolekularen Substanz immer mehr verschwindet (26). Schallamach und Thirion (27) haben in gequollenem vulkanisiertem Kautschuk ähnliche dielektrische Kurven bestimmt und kommen auch zu ähnlichen Deutungen.

Fuoss (24,28) hat auch dielektrische Messungen an Polyvinylchlorid mit unpolaren Weichmachern ausgeführt, wobei mit Hilfe der von Onsager bzw. Kirkwood erweiterten Dipoltheorie die Errechnung des Momentes der monomeren Einheit der hochpolymeren Substanz gelang. Das Dipolmoment für die reine hochpolymere Substanz liegt höher als das des freien monomeren Moleküls. Mit steigender Verdünnung nähert sich aber der zu hohe Wert asymptopisch den Werten für das monomere Molekül. Nach Fuoss bedeutet dies, daß sich die Dipole in der reinen hochpolymeren Substanz nicht so stark kompensieren können wie in einer niedermolekularen Flüssigkeit. An Lösungen von Hochpolymeren wurden dielektrische Messungen ausgeführt, um bei den Proteinmolekülen Aussagen zu gewinnen über Form und Größe der gelösten Proteinmoleküle. Bei polaren Fadenmolekülen, bei denen die Dipolmomente in Bezug auf die Kette festliegen, kommt man noch zu gewissen theoretischen Vorstellungen, die aber nicht mehr möglich sind, sobald die Dipolmomente in Bezug auf das Kettengerüst nicht mehr festliegen (29).

Es sei noch erwähnt, daß in dielektrischen Untersuchungen auch unpolare Hochmolekulare als Lösungsmittel für polare Substanzen verwendet werden (30). Durch die Verwendung hochpolymerer Lösungsmittel mit sehr hoher Viskosität verschiebt sich der Dispersionsvorgang zu sehr großen Relaxationszeiten.

Literatur

1) Müller F. H., Chr. Schmelzer, Dielektrisches Verhalten im Zusammenhang mit dem polaren Aufbau der Material Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, **25** (1951).
2) Scott A. H., A. T. Mc Pherson, H. K. Curtiss, J. Res. Bur. Stand. **11**, 173 (1933).
3) Müller F. H., Kolloid Z. **77**, 260 (1936).
4) Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc. **63**, 369 (1941).
5) Fouss R. M., J. Am. Chem. Soc. **63**, 2389 (1941).
6) Würstlin F., Z. angew. Phys. **2**, 131 (1950).
7) Reddish W., Trans. Faraday Soc. **46**, 459. (1950).
8) Müller F. H., ETZ **59**, 1155, 1176 (1938).
9) Kauzmann W., Rev. Mod. Phys. **14**, 12 (1942).
10) Dyson A., J. Polymer Sci. **7**, 147 (1951).
11) Würstlin F., Kolloid-Z. **110**, 71 (1948).
12) Stuart H. A., Diskussionsbemerkung Kolloid-Z. **120**, 102 (1951).
13) Würstlin F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951).
14) Brouckere L. de, R. van Nechel, Bull. Soc. Chim. Belg. **61**, 261, 452 (1952).
15) Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc. **63**, 2401 (1941).
16) Charbonnière R., C. R. **229**, 46 (1949).
17) Schneider W. C., W. C. Carter, M. Magat, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **67**, 959 (1945).
18) Mead D. J., R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2389 (1942).
19) Broens O., F. H. Müller, Kolloid-Z. **119**, 45 (1950).
20) Baker W. O., W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2171 (1942).
21) Mead D. J., R. M. Fuoss, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2832 (1941).
22) Funt B. L., Canadian J. Chem. **30**, 84 (1952).
23) Funt B. L., H. Sutherland, Canadian J. Chem. **30**, 940 (1952).
24) Fuoss R. M., J. Am. Chem. Soc. **63**, 378, 2410 (1941).
25) Davies J. M., R. F. Miller, W. F. Busse, J. Am. Chem. Soc. **63**, 361 (1941).
26) Würstlin F., Kolloid-Z. **113**, 18, (1949).
27) Schallamach A., P. Thirion, Trans. Faraday Soc. **45**, 605 (1949).
28) Fuoss R. M., J. G. Kirkwood, J. Am. Chem. Soc. **63**, 385 (1941).

29) Stuart H. A., J. Juilfs in H. A. Stuart, Physik d. Hochpolymeren, Bd. II (Heidelberg 1953).
30) Plessner K. W., R. B. Richards, Trans. Faraday Soc. 42 A, 206 (1946).

Diskussion

Diskussionsleiter: H. A. Stuart, (Hannover)

Mit 3 Abbildungen

Einleitende Bemerkungen:

F. Würstlin

In dem Referat wird die Auffassung ausgesprochen, daß bei der Orientierungsbewegung im elektrischen Feld die hochmolekulare Substanz sich in Segmenten bewegt, wobei das Grenzmolekulargewicht etwa die Größe des Kopplungsbereiches charakterisiert, über die hinweg sich eine örtliche Drehbewegung bemerkbar macht. In der polymerhomologen Reihe der Polyvinylacetate ergibt sich aus Abb. 4 ein Grenzmolekulargewicht von ca. 20000. Dies deckt sich mit der Angabe von Funt und Mason (1), die auf Grund ihrer dielektrischen Messungen an drei verschiedenen Polyvinylacetaten mit den Molekulargewichten 15000, 60000 und 100000 ebenfalls eine Bewegung in Segmenten annehmen, wobei nur bei den beiden höhermolekularen Substanzen der Kopplungsbereich kleiner ist als das ganze Molekül. Fügt man den in Abb. 4 verwendeten Polyvinylacetaten ein Lösungs- oder Weichmachungsmittel zu, so verschiebt sich die Dispersion im Sinne einer Weichmachung nach niederen Temperaturen und das den Kopplungsbereich kennzeichnende Grenzmolekulargewicht wird mit zunehmender Weichmachung kleiner.

Zu diesen Messungen kann nun noch eine interessante Ergänzung gebracht werden. An der in Abb. 4 verwendeten Reihe der reinen Polyvinylacetate sowie an der Reihe der weichgemachten Polyvinylacetate (50/50) wurde zwischen 10^3 und $2 \cdot 10^6$ Hz die Aktivierungsenergie für die Orientierungspolarisation bestimmt und diese in Abb. 8 wieder über den Molekulargewichten der Polyvinylacetate aufgetragen. Dabei zeigen diese beiden Kurven eine auffallende Parallelität mit den entsprechenden Kurven der Abb. 4. Sowohl die Temperaturlage der DK-Dispersion als auch die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang steigen in der Reihe der reinen Polyvinylacetate miteinander bis zum selben Grenzmolekulargewicht von ca. 20000 an, von dem ab dann sowohl die

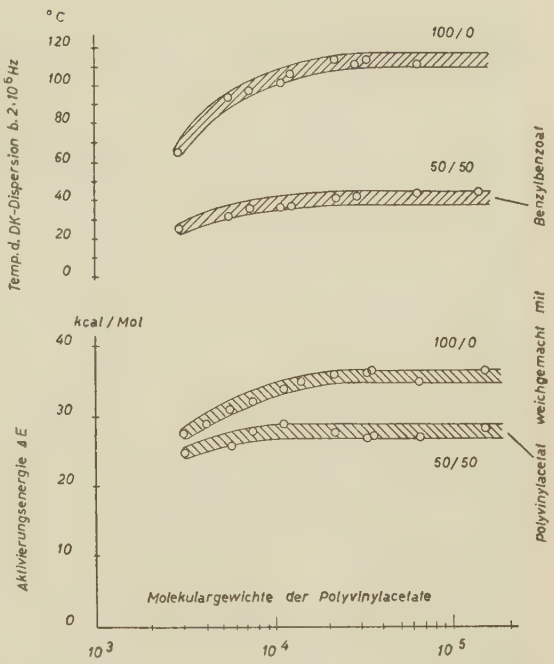


Abb. 8. Temperaturlage der DK-Dispersion und Aktivierungsenergie für reines und weichgemachtes (50/56) Polyvinylazetat als Funktion des Molekulargewichtes.

Temperaturlage als auch die Aktivierungsenergie konstant bleiben. Die im Gewichtsverhältnis 50/50 durchgeführte Weichmachung mit Benzylbenzoat führt entsprechend einer Weichmachung sowohl zu einer Verschiebung der Dispersion nach niederen Temperaturen als auch zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Auch hier erhält man wieder einen parallelen Verlauf der Temperaturlage und der Aktivierungsenergie über dem Molekulargewicht. Das Grenzmolekulargewicht von ca. 10000 kann so als ein durch Weichmachung verkleinerter Kopplungsbereich gedeutet werden, dem auch eine kleinere Aktivierungsenergie entspricht.

Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß schon vor Jahren aus der hohen Aktivierungsenergie sowohl des viskosen Fließens als auch der Orientierungspolarisation von kettenförmigen Substanzen auf eine Segmentbeweglichkeit geschlossen wurde. Kauzmann und Eyring (2) bestimmten mit Hilfe von viskosimetrischen Messungen an geschmolzenen Paraffinen, daß sich diese in Form von Segmenten bewegen, deren Länge mit etwa 20 bis 25 Kohlenstoffatomen angegeben werden kann. An Polyisopren wurde ebenfalls viskosimetrisch eine Segmentlänge von ca. 40 Kohlenstoffatomen erhalten.

Bei linearen Polyestern mit wenigstens 4 Methylgruppen zwischen benachbarten Estergruppen ergab die viskosimetrische Messung wieder eine Segmentlänge von ca. 30 kettenständigen Atomen. An ebensolchen Polyestern wurde in eigenen dielektrischen Untersuchungen gefunden, daß die Temperatur der DK-Dispersion oberhalb eines Molekulargewichts von ca. 1000 vom Molekulargewicht unabhängig ist. Aus diesen Messungen ist so nach der hier vertretenen Auffassung ein Kopplungsbereich von < 60 Kettenatomen abzuleiten.

Es muß zugegeben werden, daß die Deutung des Grenzmolekulargewichts als Kopplungsbereich bei Polyvinylacetat und Polystyrol ungewöhnlich ist wegen des unerwartet hohen Kopplungsbereiches. An der Molekulargewichtsabhängigkeit der Einfriertemperatur des Polystyrols mit einem Grenzmolekulargewicht von 30- bis 50000 kann nicht gezweifelt werden, da sie schon von mehreren Autoren unabhängig voneinander und praktisch übereinstimmend gemessen wurde. Für die hier vorgeschlagene Deutung als Kopplungsbereich kann gerade bei Polystyrol eine weitere Stütze gegeben werden mit folgenden Versuchsergebnissen: Boyer und Spencer (3) bestimmten den Einfluß der Vernetzung mit Divinylbenzol auf die Einfriertemperatur des Polystyrols und fanden erst von ca. 0,4 % Vernetzer ab eine Erhöhung der Einfriertemperatur. Errechnet man aus dieser Angabe den Polystyrolanteil pro Vernetzungsstelle, so erhält man praktisch den Kopplungsbereich des Polystyrols.

Literatur

1) Funt, B. L., S. G. Mason, Canad. J. Res. 28, 182 (1950).

2) Kauzmann, W., H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3113 (1940).

3) Boyer, R. F., R. S. Spencer, Second order transition effects in rubber and other high polymers. Advances in Colloid Science Bd. 2 (New York 1946).

H. A. Stuart (Hannover). Ich bitte, vielleicht zuerst die Frage: Kopplungsbereich-Segmentlänge zu diskutieren.

E. Jenckel (Aachen). Ich möchte Sie zunächst fragen, wie Sie die Werte für die Kopplungslänge gefunden haben? Sie haben lediglich gesagt, beim hochpolymeren Paraffin, bzw. Polyäthylen sollte der Kopplungsbereich — und damit meinen Sie doch die Segmentlänge — 17 Kohlenstoffatome betragen. Und beim Polystyrol und beim PVAz kommen Sie auf eine Segmentlänge, die einem Molekulargewicht von 15000 entspricht, also auf etwa 350 Kohlenstoffatome.

H. A. Stuart (Hannover). Man muß sich doch folgendes überlegen: So, wie ursprünglich der Begriff „Segmentlänge" von W. Kuhn gebildet worden ist, besagt er ja, daß das wirklich freie Fadenmolekül oder das Fadenmolekül in Lösung durch ein Modell von Stäbchen, die wie durch Kugelgelenke miteinander verbunden sind, ersetzbar ist. Darin ist die Bedingung enthalten: ich fasse in einem Segment ein Minimum an Grundeinheiten zusammen, derart, daß die letzte Valenz gegenüber der ersten praktisch frei drehbar ist. Mit diesem Modell sind sämtliche Theorien der Viskosität usw. entwickelt worden. Man hat also auf Grund dieser Theorien und aus den entsprechenden Messungen nun auch eine Segmentlänge, im obigen Sinne definiert, rückwärts bestimmt. Das gibt die bekannten Zahlen, die bei Polystyrol etwa bei 25 liegen, beim Paraffin etwa bei 11. Hier handelt es sich aber um etwas ganz anderes. Denn es ist doch bei einer Polystyrolkette in einem niedermolekularen Lösungsmittel bzw. im festen Körper die Beweglichkeit natürlich eine total andere. Und dann muß natürlich auch sofort die richtige Abhängigkeit von den zugesetzten Weichmachern herauskommen. Es hat also gar keinen Sinn, glaube ich, für die dielektrische Dispersion sich vorzustellen, daß das ganze Segment sich irgendwie unabhängig vom nächsten Segment bewegen kann. Es ist eingepreßt in seine unmittelbare molekulare Umgebung, und diese gibt nicht nach, im Gegensatz zum niedermolekularen Lösungsmittel. Aus dem Grund kann man entweder sagen, zu jedem Experiment, zu jeder Methode, gibt es eine ganz charakteristische Segmentlänge oder einen entsprechenden Kopplungsbereich, dann wissen wir gleich, was physikalisch gemeint ist.

E. Jenckel (Aachen). Wenn man Polyäthylen elektrisch messen könnte, meinen Sie, Herr Würstlin, daß auch im reinen Polyäthylen, nicht in der Lösung, der Kopplungsbereich 17 Kohlenstoffatome umfaßt, während er beim Polystyrol über 200 beträgt?

F. Würstlin (Ludwigshafen). Es ist anzunehmen, daß der Kopplungsbereich von Polyäthylen sich zu einem ähnlichen Wert bestimmen sollte, wie dies bei Polyisopren geschehen ist, allerdings unter der Voraussetzung, daß die kristallinen Bezirke des Polyäthylens keine Störung der Kopplungsbereiche mit sich bringen.

M. Magat (Paris). Ich weiß nicht, ob man berechtigt ist, aus der Längenabhängigkeit der Dispersionsfrequenz auf den Kopplungsbereich zu schließen. Die Tatsache, daß von einer gewissen Kettenlänge aufwärts die Sprungwellenlänge konstant oder beinahe konstant bleibt, während sie unterhalb dieser Kettenlänge vom Molekulargewicht abhängt, kann auch anders erklärt werden. Es gibt mehrere Gründe anzunehmen, daß die Kettenenden sich wie ein Weichmachungsmittel benehmen. Wenn die Kettenlänge klein ist, etwa 100 Kohlenstoffatome, dann sind $\sim 2\%$ des Materials Kettenenden; ihr Effekt muß also derselbe sein wie der Zusatz von 2% Weichmacher zu einem sehr langkettigen Material. Herr Kovaes in unserem Laboratorium hat gezeigt (noch unveröffentlicht) daß der Effekt der Kettenlänge auf die Erweichungstemperatur dieser Voraussage gut entspricht. Selbstredend, wenn die Kettenlänge sehr groß wird, sagen wir 1000 Kohlenstoffatome, so wird die Änderung der Konzentration der Kettenenden mit dem Molekulargewicht sehr klein (wenn man von 1000 Kohlenstoffatome auf 2000 Kohlenstoffatome übergeht, geht diese Konzentration von 0,2 auf 0,1% herunter und alle Eigenschaften werden dann unabhängig von der Kettenlänge.

L. Küchler (Höchst/M.). Ich möchte das, was Herr Magat bezüglich der Kettenenden eben gesagt hat,

stark unterstützen. Denselben Kurventyp, nämlich ein Ansteigen mit dem Molgewicht bei kleineren und evtl. mittleren Molgewichten und eine Unabhängigkeit vom Molgewicht bei hohen Molgewichten, findet man für zahlreiche Eigenschaften fester Hochpolymerer, z. B. für die Festigkeit, Dehnung, Knickbruchfestigkeit von Fasern. Es ist naheliegend, in einer solchen Abhängigkeit den Einfluß der Kettenenden zu sehen. Es ergibt sich nämlich auch aus einem Vergleich von ziemlich einheitlichen (fraktionierten) und uneinheitlichen Proben (Mischungen aus Fraktionen) desselben Hochpolymeren, daß das Zahlenmittel und nicht das Gewichtsmittel des Molgewichts hier die richtige Bezugsgröße ist. Bei gleichem Zahlenmittel des Molgewichts stimmen die Meßwerte für die Fraktion und für die uneinheitliche Probe auch in dem Bereich, in dem noch eine deutliche Abhängigkeit der Eigenschaft vom Molgewicht zu beobachten ist, überein; bei gleichem Gewichtsmittel liegen die Meßpunkte für die uneinheitliche Probe tiefer, z. T. erheblich tiefer als die für die entsprechenden Fraktionen. Bei gleichem Zahlenmittel des Molgewichts ist aber auch die Zahl der Kettenenden gleich; bei gleichem Gewichtsmittel enthält die uneinheitliche Probe mehr Kettenenden als die einheitliche. — Ich glaube, daß damit auch die Frage, warum uneinheitliche Hochpolymere in der Praxis häufig schlechter beurteilt werden als einheitliche, in vielen Fällen ihre vernünftige Antwort findet.

P. Henninger (Karlsruhe). Es gibt ein schönes Beispiel: den Übergang vom Polystyrol III zum Polystyrol VI, der in der Kondensatorenindustrie eine ziemliche Rolle spielt. Polystyrol VI entsteht bekanntlich aus Polystyrol III u. a. dadurch, daß der ganz kurzkettige Anteil (gemeint sind Mono-, Di- und Trimere), also gerade derjenige, bei dem die Endgruppen eine besondere Rolle spielen, etwas beschnitten wurde. Das Material bekommt dadurch ganz andere Eigenschaften in Bezug auf die Temperaturbeständigkeit. Es wirkt sich auch wohl in der mechanischen Festigkeit des Kondensators aus.

K. Wolf (Ludwigshafen). Zur letzten Frage möchte ich bemerken, daß wir dieses Beispiel in unserem Referat behandelt haben. Es ist so, daß im Polystyrol III knapp 1% Monomeres, dabei auch etwas Dimeres und Trimeres usw. enthalten ist, und daß diese einen Weichmachungseffekt hervorbringen. Im übrigen sind aber die Molekulargewichtsverteilungen von Polystyrol III und Polystyrol VI keineswegs identisch, sondern sowohl in der Breite wie in der Verteilung etwas verschieden. Die Einzelheiten bitte ich aus unserem Referat zu entnehmen.

A. J. Staverman (Delft). Vielleicht kann entschieden werden, ob der Kettenenden-Effekt der einzige ist oder nicht, wenn man nicht gegen das Molekulargewicht aufträgt, sondern gegen den reziproken Wert davon; denn man hat gerade einen Anteil von Kettenenden proportional zum reziproken Molekulargewicht. Sind die Kurven dann Gerade, so ist es bewiesen, daß nur die Kettenenden wirken. Und wenn ein charakteristisches Molekulargewicht existieren sollte, dann müßte man das auch aus dieser Kurve sehen. Ich denke, das kann entschieden werden, aber nicht heute mittag.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Eine Auftragung über das reziproke Molekulargewicht ergibt keine Gerade.

J. Volger (Eindhoven). (Mit 3 Abb.) Ich möchte etwas sagen betreffend Messungen der dielektrischen Verluste von Gläsern, wie sie von Herrn Stevels, Herrn Gevers und mir bei ziemlich niedrigen Frequenzen und bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt worden sind. Ich möchte diese Bemerkung hier machen, weil vielleicht eine gewisse Parallelität existiert zwischen dem hochpolymeren Kunststoffgebiet und der Silikatchemie. Es hat sich gezeigt, daß der Verlustwinkel, gemessen als Funktion der Temperatur, ein Maximum aufweist unterhalb 100° K, wie man in den beistehenden Figuren sehen kann. Abb. 1, 2, 3.

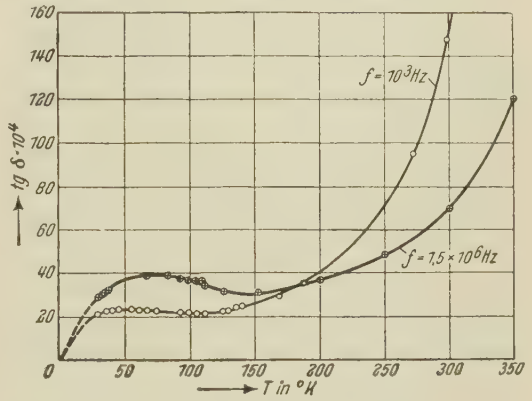


Abb. 1. *tg δ* für weiches Kalkglas

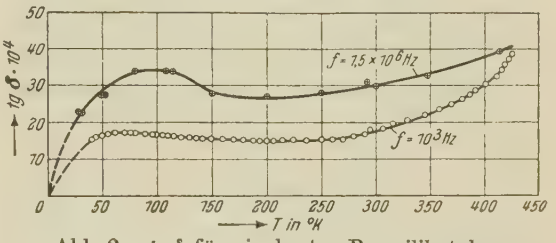


Abb. 2. *tg δ* für ein hartes Borosilikatglas

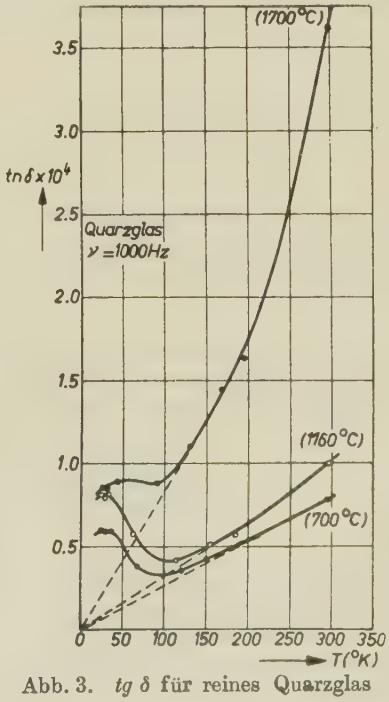


Abb. 3. *tg δ* für reines Quarzglas

Abb. 1 zeigt die Verluste eines weichen Kalkglases bei 1 kHz und 1,5 MHz. Das Maximum verschiebt sich mit der Frequenz. Abb. 2 bezieht sich auf ein hartes Borosilikatglas. Die Extra-Verluste (also in der Nähe des Maximums) sind hier geringer, und das Maximum ist bei niedrigerer Temperatur gefunden worden.*) Ähnliche Experimente sind bei 1 MHz von Joffe und Mitarbeitern durchgeführt worden.**)

Abb. 3 gibt die Verluste des reinen Quarzglases. Ich habe drei verschiedene Proben untersucht, welche auf den angedeuteten Temperaturen getempert worden sind. Die Extra-Verluste sind viel kleiner als bei den üblichen Gläsern, und das Maximum ist auch bei viel tieferen Temperaturen zu finden. Unserer Meinung nach sind diese Tieftemperaturverluste zu deuten als echte Relaxationsverluste. Der zugrunde liegende Mechanismus dürfte wohl die innere Freiheit des Si-O-Netzwerkes sein, ein Freiheitsgrad, welcher darin besteht, daß gewisse Kettenstücke dieses Netzwerkes unter Einfluß des elektrischen Feldes sich ein wenig umlagern können (oder knicken), wie man es bei Hochpolymeren auch wohl gefunden hat. Es ist bekannt, daß netzwerkändernde Ionen das Glasnetzwerk in gewissem Maße zerstören und locker machen.

Man kann diese Struktureigenschaften qualitativ charakterisieren durch die Zahl Kontaktpunkte der SiO_4-Tetraeder, berechnet pro Tetraeder. Das Maximum der Deformationsverluste, wie man sie nennen könnte, wird bei höherer Temperatur gefunden (und die Verluste sind bedeutender), wenn man Gläser mit geringerem Verknüpfungsgrad wählt. Quarzglas ist offenbar dielektrisch am besten. Doch ist es interessant, daß man selbst im Quarzglas noch eine solche innere Freiheit annehmen muß. Bei reinen Quarzkristallen findet man solche Maxima nicht. Man kann also wohl mit Recht sagen, daß eine gewisse Parallelität besteht zu Hochpolymeren im Kohlenstoffgebiet.

E. Jenckel (Aachen). Man sollte nicht unterscheiden zwischen Hochpolymeren und Silikatgläsern. Sie befinden sich beide im glasigen Zustand. Und Sie sagten ja ganz richtig, im Kristall ist das Verhalten anders. Ich möchte weiter auf das anfängliche Diskussionsthema zurückkommen. Sie haben doch gefunden, daß die Aktivierungswärme in den Lösungen kleiner wird, weil die Kopplungslänge kleiner wird.

F. Würstlin (Ludwigshafen). Das ist schon mehrfach gemessen worden, schon von Fuoss.

E. Jenckel (Aachen). Dazu habe ich ein mechanisches Beispiel. Bei reinem Methacrylester ist die Aktivierungswärme hoch und sinkt nach Zusatz von nur etwa 20 bis 25% Lösungsmittel auf etwa 3—4000 cal, die auch die Aktivierungswärme des reinen Lösungsmittels ausmachen dürften ***).

F. Würstlin (Ludwigshafen). Nach unseren eigenen Erfahrungen über die Weichmachung von PVC spiegelt sich auch im Abfall der Aktivierungsenergie durch die Weichmachung die Art des Weichmachers wieder. Diejenigen Weichmacher, die eine hohe innere Beweglichkeit besitzen, lassen bei Zumischung zum PVC die Aktivierungsenergie sehr steil abfallen. Weichmacher mit geringerer innerer Beweglichkeit — zu diesen zählt z.B. das in Abb. 4 und Abb. 8 verwendete Benzylbenzoat — zeigen einen wesentlich langsameren Abfall der Aktivierungsenergie. Bei diesem Vergleich wurden natürlich gleiche molare Ansätze verwendet.

M. Magat (Paris). Eine andere, und mir scheint es, sicherere Möglichkeit, die Entscheidung zu treffen, würde darin bestehen, zuerst die Aktivierungsenergien von verschiedenen bekannten Molekulargewichten zu bestimmen und dann zu den einzelnen Fraktionen ansteigende Mengen von Weichmitteln hinzuzufügen und zu prüfen, ob gleichen (molaren und Volumen-) Konzentrationen von Endgruppen und Weichmitteln gleiche Aktivierungsenergien entsprechen.

Andererseits scheint es mir interessant zu sein, sich zu überlegen, was eigentlich die Größe der Kopplungsbereiche bestimmt. Ich glaube, daß die Größe, die hierfür letzten Endes entscheidend ist, die Aktivierungsenergie oder vielleicht die freie Energie der Aktivierung ist. Von den verschiedenen Prozessen, die eine Reorientierung eines (oder mehrerer) Dipole verursachen können, wird die Natur denjenigen benutzen, der die geringste Aktivierungsenergie benötigt, um die größte Polarisation zu erreichen. Im Falle eines sehr langen Kettenmoleküls kann man sich die folgenden Extremprozesse vorstellen:

a) Umklappen eines Dipols, was eine vollständige Verdrehung zweier Bindungen benötigt. Die gesamte Aktivierungsenergie wird sich dann zusammensetzen aus der großen „inneren" Aktivierungsenergie für die Verdrehung zweier Bindungen und einer kleinen „äußeren" Aktivierungsenergie, die nötig ist, um den „Reibungswiderstand" der Umgebung zu überwinden.

(Nachträglich schriftlich): Diese letztere könnte übrigens aus der Depolarisation der Fluoreszenz von Molekülen, deren Größe und Lebensdauer im aktivierten Zustand bekannt ist, nach der Methode von F. Perrin bestimmt werden.

b) Umklappen der ganzen Molekel. Die „innere" Aktivierungsenergie wäre Null, da keine Bindungen verdreht werden, die „äußere" aber sehr groß, da der „Reibungswiderstand" auf eine sehr große Fläche wirken würde. Im allgemeinen wird ein Mittelweg eingeschlagen — mehrere Bindungen werden jede etwas verdreht, und der „Reibungswiderstand" wird nun auf eine verhältnismäßig kleine Fläche wirken. Wenn die Dipoldichte entlang der Kette genügend groß ist, werden dabei mehrere Dipole wenigstens teilweise „gut" orientiert werden. Die Optimalzahl der Kettenglieder („Kopplungsbereich)" könnte aus der Bedingung der minimalen Aktivierungsenergie bestimmt werden, wenn man alle nötigen Größen kennen würde, d. h. die Aktivierungsenergie für Teilverdrehung und die Aktivierungsenergien, die nötig sind, um Kettenbruchstücke von verschiedener Länge im Felde der Nachbarn umzudrehen. Von diesem Standpunkt aus scheint mir eine Verdrehung von Bereichen von 200—500 Monomer-Einheiten energetisch sehr unökonomisch zu sein.

H. A. Stuart (Hannover). Ist das nicht ein viel zu starres Bild? Es ist doch das Segmentmodell dem Fall des freien Fadenmoleküls entnommen. Ich würde gerade dieses Bild, daß sich starre Kettenstücke in einem festen Körper bewegen, von vornherein gar nicht anwenden. Wir sind hier alle fehlgelenkt durch den früher aus anderen Gründen eingeführten Segmentbegriff, aber der ist gerade für solchen festen Körper unpassend. Sie hätten vollkommen recht, wenn das Segment ein starres Gebilde wäre, dann würde es sich an allen möglichen Stellen durchmogeln und einordnen. Das ist eigentlich auch schon in der Flüssigkeit ein unbefriedigendes Bild. Aber man führte es aus mathematischen Gründen ein, man kommt sonst nicht weiter. Aber in Festkörpern ist es sicher völlig fehl am Platze.

*) s. z. B. J. M. Stevels, Verres et Refractaires 7, 91 bis 104 (1953); Glast. Ber. 26, 227—231 (1953).

**) Joffe, W. A., C. R. Acad. Sci. USSR. 87, 405 (1952).

***) Jenckel, E. und H. Illers, Z. Naturforschg. (im Druck)

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich wollte nur noch fragen, ob es vielleicht eine Möglichkeit gibt, die Segmentlänge im festen Zustand zu definieren. In Lösungen haben wir eine ganz klare Definition, und die besteht darin, daß man aus einem irgendwie bestimmten Abstand der Kettenenden rückwirkend die Zahl der Segmente mit Hilfe des Kuhnschen Modells berechnet. Das hat also eine ganz klare Bedeutung. Besteht im festen Zustand irgendeine Möglichkeit, diese Segmentlänge zu definieren?

P. Henninger (Karlsruhe). Ich möchte hierzu an eine ältere Arbeit von Jackson erinnern, die etwa aus dem Jahre 1936 stammt. Er hat sich folgendes gefragt: wenn ich eine polare, einstellbare Gruppe habe, z. B. bei Palmitinsäure, und ich baue diese in einen festen Körper ein, z. B. in Paraffin, kann man dann überhaupt noch eine Drehung nachweisen? Wenn man die makroskopische Viskosität zugrunde legt, wird man zum Schluß kommen, daß bei den Frequenzen, bei denen er gearbeitet hat, überhaupt keine Einstellung mehr vorhanden sein darf. Jackson findet aber ein Resonanzminimum bei höheren Frequenzen. Wenn man die Viskosität für diese polare Gruppe — nicht mehr das ganze Molekül — berechnet, dann würde sie der Viskosität eines mittelzähen Transformatorenöl entsprechen, d. h. die polare Gruppe findet einen viel kleineren Widerstand für eine Drehung. Das zeigt doch sehr deutlich, daß man in festen Körpern nicht einfach das makroskopische Bild schematisch übertragen darf.

H. A. Stuart (Hannover). Ja eben, man muß die mikroskopische Viskosität berücksichtigen.

F. Schwarzl (Delft). Auf die Frage von Herrn Münster könnte man vielleicht antworten, daß, wohlgemerkt rein theoretisch, bei kautschukelastischen Polymeren, d. h. solchen, die sich über dem Transformationspunkt befinden, vielleicht eine Möglichkeit, um doch einen Segmentbegriff zu definieren, darin besteht, ihn durch die Theorie der Kautschuk-Elastizität zu definieren. Das führt dazu, daß man ein Bild von Kettendrehungen und damit ein äquivalentes Modell aufstellen kann. Das ist natürlich eine theoretische Angelegenheit, und die Meßtechniken, die auf dem Gebiet der Lösungen entwickelt sind, stehen hier leider nicht zur Verfügung. Bei Polymeren unterhalb der Umwandlungstemperaturen ist damit natürlich nichts zu machen.

H. A. Stuart (Hannover). Vielleicht geht dieser Weg am ehesten.

M. Magat (Paris). Es gibt vielleicht doch eine Methode, um die Größe der Kopplungsbereiche experimentell zu bestimmen. Wir haben sie mit Herrn Brechbuhler vor einigen Jahren angewandt, um die Zahl der Kohlenstoffatome zu bestimmen, die sich als Endgruppe in der Lösung „frei" drehen*). Wir haben dazu am Ende einer Kette eine fluoreszierende Molekel eingebaut, deren Lebensdauer im erregten Zustand bekannt ist. Man bestrahlt die Lösung mit polarisiertem Licht, das nur von bestimmt orientierten fluoreszierenden Molekeln absorbiert wird. Wenn man jetzt die Depolarisation des ausgestrahlten Lichtes mißt, kann man, wie F. Perrin**) es für Flüssigkeiten gezeigt hat, bestimmen, wie weit sich die Moleküle während der Lebenszeit des aktivierten Zustandes umgedreht haben. Wenn man die Viskosität kennt, kann man die Größe der rotierenden Einheit bestimmen.

Das Einbauen eines fluoreszierenden Moleküls in die Kette dürfte schwerer sein als am Ende, scheint mir aber nicht unmöglich zu sein.

*) Brechbuhler, T. et M. Magat — J. Chim. Phys. 47, 679 (1950).

**) Perrin, F., These Paris 1929, p. 73—84.

H. A. Stuart (Hannover). Die Ausstrahlungen liegen doch bei 10^{-7} sec und die Drehzeiten eines Segmentes bzw. Molekülteiles um Größenordnungen höher. Ob das vernünftig ist?

M. Magat (Paris). Man muß natürlich Substanzen nehmen, die in die richtige Größenordnung fallen. Aber ich glaube, das kann man mit der Zahl der fluoreszierenden Substanzen, die man jetzt kennt, erreichen.

K. Wolf (Ludwigshafen). Beim vulkanisierten Kautschuk haben wir bei neuen Messungen an besonders sorgfältig hergestellten Proben vernünftig scheinende Ergebnisse in Abhängigkeit von dem Vulkanisationsgrad bzw. der Schwefelmenge erhalten. Die Ergebnisse sind in den Abb. 11 unseres Referates zusammengefaßt. Oberhalb 5% Schwefel bis zu 30% ist die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums der Schwefelmenge direkt proportional; unterhalb 1,5% Schwefel liegt die mittlere Temperaturlage des Dispersionsgebietes konstant bei $-50°$ (Frequenzen durchschnittlich 2 Hz); zwischen 1,5 und 5% Schwefel ist ein Übergangsbereich, und es ist interessant, daß gerade bei der optimalen Vulkanisation (2%) sich zum erstenmal das Dämpfungsmaximum, wenn auch nur um 1°, nach höheren Temperaturen verschiebt. Sobald also gerade alle Moleküle miteinander verknüpft sind, beginnt auch schon, trotz der doch wahrscheinlich sehr großen Maschenweite, ein Einfluß der Netzbogengröße auf die Temperaturlage der Dispersion und damit auf die molekulare Beweglichkeit des Systems. Der Kopplungsbereich läge also hier nahezu in der Größenordnung der Kettenlänge des mastizierten Ausgangs-Kautschuks, und die ist doch wohl recht groß.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich glaube, wir haben doch mindestens schon das rechte Wort für den festen Zustand vorliegen: Kopplungsbereich. Ich greife hier außerdem auf die anfänglichen Bedenken von Herrn Stuart zurück, die er für die Übertragung des am „freien" Fadenmolekül gewonnenen Begriffs der Segmentlänge äußerte.

Für ein Molekül in Lösung interessiert es, die Voraussetzungen für eine statistische Behandlung zu schaffen. Dazu muß das statistische Element so gewählt werden, daß statistische Unabhängigkeit besteht. Diese hat zum Segmentbegriff geführt und dieser besteht damit vollständig zu Recht. Im festen Zustand sind die Moleküle wirr miteinander verschlauft. Wenn also z. B. ein Dipol der Wirkung eines elektrischen Feldes nachgeben will, so hat er zwei verschiedene Arten von Hemmungen zu überwinden:

1. ist er über den monomeren Rest längs der Kette gekoppelt,

2. liegt er durch die enge Nachbarschaft anderer Kettenstücke, mit denen Assoziation besteht, weitgehend fest. Die zweite Hinderung wird häufig in gleiche Größenordnung kommen wie die erste, zumal seitlich mehr als zwei Nachbarn stehen. Die Einstellung des Dipols kann also nur erfolgen, wenn die gesamte Umgebung, nicht nur die Bindung an die Kette, eine solche zuläßt (s. hierzu auch die Ausführungen von Herrn Magat). Dieses Bild läßt bei besonders starker Assoziation zwischen den Ketten erwarten, daß der Kopplungsbereich sehr groß ausfällt. In der Ausdrucksweise von Herrn Würstlin bedeutet dies eine sehr große Segmentlänge. Tatsächlich geben völlig andere Messungen, nämlich die der Diffusionskoeffizienten, analoge Resultate. Das Polyvinylchlorid hat nach Messungen von Würstlin meiner Erinnerung nach extrem große Kopplungsbereiche, auch im Vergleich zu Polystyrol. Der Diffusionskoeffizient z. B. von Wasser ist in Poly-

vinylchlorid ebenfalls geringer als in Polystyrol. Polystyrol ist also „lockerer" gepackt.

Wenn wir die Wirkung der Kettenenden betrachten, so bedeuten — ich weise hier auf die Arbeiten von Überreiter hin — diese eine Art Lockerstellen. Dipole an den Kettenenden erfordern also nicht eine so große Aktivierung der Umgebung, da von vornherein eine Lockerung besteht. So wäre eine Möglichkeit gegeben, Molekulargewichtsabhängigkeiten zu erklären.

H. A. Stuart (Hannover). Wenn ich Sie recht verstanden habe, wollen Sie den Kopplungsbereich dreidimensional auffassen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ja.

H. A. Stuart (Hannover). Aber die andere Schwierigkeit besteht, glaube ich, doch noch. Wenn ich eine Kettenlängenabhängigkeit messe, dann geht natürlich immer der Abstand der Vernetzungsstellen ein, also immer das Eindimensionale. Ich komme nicht um die Schwierigkeit herum, die, glaube ich, doch besteht und auf die auch Herr Magat hingewiesen hat, mit dem gleichzeitigen Hinweis, daß sie doch überraschend groß sind. Um diese kommt man auch bei dreidimensionaler Betrachtung nicht herum.

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich glaube, daß durch die Betrachtungen von Herrn Müller die Schwierigkeit sogar noch vergrößert wird. Herr Müller hat darauf hingewiesen, daß auch noch eine Kopplung zwischen den verschiedenen Ketten besteht. Und ich glaube, daß über Dipolkräfte diese Kopplung unter Umständen noch stärker sein kann als die längs der Ketten. Unter diesen Verhältnissen wird es noch viel schwieriger zu verstehen sein, daß eine Molekulargewichtsabhängigkeit zustande kommt.

F. H. Müller (Marburg/L.). Selbstverständlich werden alle Betrachtungen schwieriger, wenn man zu der Kopplung in der Kette noch diese zwischen den Ketten hinzunimmt. Wir dürfen aber wohl nicht diese Schwierigkeiten scheuen, wenn es offensichtlich das Problem erfordert. Die Hemmungen durch die Kopplung benachbarter Ketten ist im festen Zustand von gleicher Größenordnung wie die Behinderung durch den Einbau in die Kette und kann deshalb nicht mehr als „Korrektur" behandelt werden. Es ist ein glücklicher Umstand, daß bei gelösten Fadenmolekülen und auch noch im kautschukelastischen Zustand die Rechnungen mit den Segmenten eine so gute Näherung darstellen. Ich sehe an sich keine Schwierigkeiten, eine Molekulargewichtsabhängigkeit auch mit dreidimensionalen Kopplungsbereichen zu erhalten. Meines Erachtens sind doch die Möglichkeiten hierzu im Gange dieser Diskussion schon weitgehend angedeutet worden. Ich würde es etwa folgendermaßen formulieren: Man denke sich um die Dipolgruppe, deren aktivierte Drehung betrachtet werden soll, einen dreidimensionalen Bereich herausgegriffen, dessen Größe etwa 50 bis 100 monomere Reste umfaßt. Die tatsächliche Zahl der Reste würde sich genähert aus einem Vergleich der Aktivierungsenergie der im Hochpolymeren eingebauten Dipolgruppe zu derselben Dipolgruppe, falls sie als kleines Molekül in Umgebung von anderen kleinen Molekülen vorläge, ergeben. Die Größe des Bereiches kann also verschieden sein. Auch die Form des Bereiches wird im allgemeinen nicht kugelförmig sein. Ich würde denken, daß bei Vorherrschen der Kopplung in der Kette gegenüber der zwischen den Ketten ein mehr länglicher Bereich, im umgekehrten Fall ein mehr abgeplattetes Rotationsellipsoid als zweite Näherung besser geeignet wäre (Die 1. Näherung ist die Kugel). Der Bereich hat fließende Grenzen, d. h. die Aktivierung in näherer Nachbarschaft der orientierungswechselnden Dipolgruppe wird stärker sein als bei den weiter entfernt liegenden Teilen.

Hat man es mit einem Polymerisat aus unendlich langen Ketten und ohne Netzpunkte zu tun, so wird für jede herausgegriffene Dipolgruppe die gleiche Situation vorliegen. Wenn die Ketten endlich sind, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein solches Kettenende in den Kopplungsbereich hineinfällt. Diese Wahrscheinlichkeit steigt mit sinkendem Molekulargewicht und bedingt, da ein Kettenende eine „Lockerstelle" ist, ein Absinken der Aktivierungsenergie mit niedriger werdendem Molekulargewicht. Das entsprechend Umgekehrte ist der Fall, wenn Netzpunkte auftreten, die zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie führen. Ich möchte nicht von vornherein glauben, daß eine einfache Proportionalität der Wirkung mit dem reziproken Molekulargewicht auftreten muß, wie Herr Staverman es annimmt und Herr Würstlin es aus seinen Experimenten nicht bestätigen konnte. Kettenenden und Netzpunkte sind ja nicht gleichmäßig im Raum verteilt, man weiß im Gegenteil aus Arbeiten von Herrn Überreiter, daß eine sehr breite „Verteilung in den Netzmaschengrößen" existiert. So wird auch zu beachten sein, daß häufiger zwei oder noch mehr Vernetzungspunkte in einen Kopplungsbereich hineinfallen, auch damit könnte die Auftragung gegen das reziproke Molekulargewicht eine Krümmung erhalten.

Dieses Bild scheint mir aus dem ersten Teil der Diskussion ziemlich weitgehend zu folgen. Wir haben es im übrigen schon verwendet*), um u. a. ein Verständnis dafür zu gewinnen, wieso eine mittlere Kettenorientierung zu einer Verminderung der Sprödigkeit (Styroflex, Polystyrol) führen könnte. Es läßt meines Erachtens genügend Freiheit zur Anpassung an die verschiedensten experimentellen Erfahrungen und entspricht mehr den Verhältnissen im festen Zustand, während das Bild der Kettensegmente dem Verhalten im gelösten Zustand und im weichen kautschukelastischen Bereich zukommt.

H. A. Stuart (Hannover). Gewissermaßen eine Brücke, um die Diskrepanz zwischen Herrn Magat und Herrn Würstlin zu überbrücken.

M. Magat (Paris). Ich möchte Herrn Wolf fragen, wieweit er sicher ist, daß der beobachtete Effekt des Schwefels nicht ein reiner Dichteeffekt ist. Wenn man den Schwefelgehalt und damit die Zahl der Brücken erhöht, so bringt man damit gleichzeitig die Ketten näher und erhöht die Gesamtdichte.

K. Wolf (Ludwigshafen). Das ist meines Erachtens ein sehr interessanter Deutungsvorschlag, der näher untersucht werden muß. Ich möchte zunächst den Proportionalitätsbereich unserer Messungen bei 5 bis 30% Schwefel betrachten (Abb. 11 unseres Referates) und möchte zum Vergleich unsere Versuche an Mischpolymerisaten aus Isobutylen und Styrol (Abb. 9 unseres Referates) heranziehen. Wird Isobutylen und Styrol copolymerisiert, also eine bewegliche mit einer sterisch stark gehinderten Komponente, so steigt auch hier die Temperaturlage der Dispersion proportional zum Gehalt an der steifen Komponente. Dies tritt bei diesem Beispiel im gesamten Bereich von 0—100% ein. Wenn es hier ähnlich ist wie bei den höheren Vulkanisationsgraden des Kautschuks, so müßten in diesem Bereich die Schwefelmoleküle durch ihre Schwere oder Raum-

*) F. H. Müller, Schweizer Archiv **19**, 67 (1953), sowie Vortrag, gehalten auf dem zweiten internationalen Rheologiekongreß in Oxford/England im Juli 1953.

erfüllung oder Dipolwirkung die Beweglichkeit der Ketten in ihrer Umgebung proportional zu ihrer Zahl vermindern. Dies könnte durchaus möglich sein, der Einfluß würde aber bei geringerer Schwefelmenge (unter 5%) zurückgehen und bei nicht völlig verknüpften Ketten (unterhalb 1,5%) ganz verschwinden. Um zu entscheiden, ob die Zahl der Schwefelatome an sich oder aber ein anderer, auf der Größe der Netzbögen beruhender Effekt die Ursache der Verschiebung der Temperaturlage des Dispersionsgebietes bei vulkanisiertem Kautschuk ist, müßten analoge Versuche mit anderen Stoffen gemacht werden, bei denen Vernetzer und zu vernetzende Substanz von gleicher Art sind, vielleicht Butylrubber oder Styrol mit Divinylbenzol (jedoch wird infolge des großen Kopplungsbereiches von Polystyrol dieses Material ungeeignet sein, wenn es nicht gelingt, sehr viel größere Netzmaschen zu erzeugen) oder vernetzte Polyester gleicher Kettenstruktur mit möglichst beweglichen, aber nicht kristallisierenden Teilketten. Dann dürfte, wenn die Magatsche Deutung richtig ist, die Verschiebung des Dispersionsgebietes erst bei kleineren Maschenweiten eintreten als beim Kautschuk. Die Polyester bei dem in unserem Referat betrachteten Versuch (Abb. 1) hatten bei engen und weiten Maschen leider keine gleiche Teilkettenstruktur. Der Versuch kann also hier nicht zum Vergleich herangezogen werden.

H. A. Stuart (Hannover). Aber es könnte auch umgekehrt sein, daß intermolekulare Schwefelbrücken zur Ringbildung führen, was also zweifellos das Gefüge eher lockern, als verdichten würde.

Aus der Meß- und Prüfabteilung der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren

(Beziehungen zur Struktur)

Von K. Schmieder und K. Wolf

Referent: K. Wolf

Mit 21 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1953)

Das vorliegende Referat soll keine zusammenfassende Darstellung der in der Literatur beschriebenen mechanischen Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren bringen, sondern es befaßt sich ausschließlich mit Versuchsergebnissen, die die Verfasser selbst nach der Methode der freien Torsionsschwingungen erhalten haben.

Ziel der Untersuchungen war weniger, das Wesen der Relaxationserscheinungen — entsprechend dem Thema dieses Kongresses — zu ergründen, sondern vielmehr die Zusammenhänge zwischen dem mechanisch-thermischen Verhalten möglichst vieler und vielartiger hochpolymerer Stoffe und ihren Strukturmerkmalen systematisch zu untersuchen. Trotz dieser etwas andersartigen Themenstellung scheint uns das vorliegende Material einen Beitrag zur Diskussion einiger Erscheinungen zu geben, die diesen Kongreß interessieren können.

Es wurde jeweils der Torsionsmodul und das log. Dekrement der Dämpfung Λ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (1).*)

Der Erweichungsprozeß eines hochpolymeren Stoffes erstreckt sich bekanntlich im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen über einen mehr oder weniger ausgedehnten Temperaturbereich. Der Erweichungsvorgang selbst ist ja ein Kampf der Wärmebewegung der Molekülteile mit den zusammenhaltenden Kräften. Diese sind einerseits von verschiedener Größe, andererseits von verschiedener Reichweite.

Moleküle mit sterisch hindernden Seitengruppen, wie Methyl- oder Phenylgruppen, werden durch gleichartige und mit dem Abstand rasch abklingende Kräfte, z. B. Dispersionskräfte, wesentlich weniger fest zusammengehalten als z. B. reine CH_2-Ketten, die sogar in kristalliner Ordnung zusammengehalten werden können.

Andererseits hat die Wärmebewegung schwererer, z. B. mit Phenylgruppen belasteter Kettenteile geringere Amplituden, besonders wenn die Gruppen sich gegenseitig in ihrer Beweglichkeit hindern. Alle Elemente, die die Ketten in sich versteifen bzw. ihre Beweglichkeit hindern, wie raumbeanspruchende Gruppen, Doppel- und Dreifachbindungen, anziehende und abstoßende Kraftwirkungen innerhalb der Kette, bewirken eine höhere Temperaturlage des Erweichungsbereiches, ebenso wie stärkere und weiterreichende intermolekulare Zusammenhaltskräfte. Häufig bewirken z. B. starke Zusammenhaltskräfte, etwa solche von Dipolcharakter, gleichzeitig einen starken Zusammenhalt von Kette zu Kette und eine Versteifung innerhalb der Kette selbst.

*) Gegenüber der früher verwendeten Apparatur wurde die Temperaturgleichmäßigkeit längs der Probe verbessert. Es ergibt sich gegenüber den Resultaten früherer Veröffentlichungen (1, 10) in einigen Fällen eine gewisse Verschiebung der Resultate längs der Temperaturskala, gleichzeitig aber auch eine bessere Auflösung (vgl. auch Bemerkung am Schluß dieser Arbeit).

Der Temperaturabhängigkeit dieser Erscheinungen, die phänomenologisch ebenso als „Heranrücken" der temperaturabhängigen Relaxationszeiten an die Versuchszeiten gedeutet werden können, überlagert sich ihre Versuchszeitabhängigkeit. Eine vollständige Erfassung der Zusammenhalts- bzw. Auftau- bzw. Relaxationserscheinungen wird natürlich nur durch eine Variation der Temperatur und der Versuchszeit (also bei Schwingungsversuchen der Frequenz) über große Bereiche erreicht. Wir haben in einigen Fällen die Frequenz um wenige Dekaden variiert und so etwas vollständigere Messungen erhalten. Diese sind in der bereits unter (1) zitierten Arbeit beschrieben. Es sind Versuche im Gange, diese Frequenzvariation um mehrere Größenordnungen zu erweitern und so die vorliegenden Messungen zu ergänzen. Es möge trotzdem gestattet sein, das vorliegende, hinsichtlich Frequenzabhängigkeit unvollständige Material zu präsentieren und zu diskutieren. In allen Dämpfungsmaximis sind die zugehörigen Versuchsfrequenzen in den Abbildungen angegeben. Hieraus und aus den früher (loc.cit.) aufgeführten Formeln lassen sich leicht die gesamten Frequenzen für jeden Punkt der Kurve berechnen.

Es wurde in dieser Arbeit jedoch noch die Variation einer dritten Größe zur Aufklärung der molekularen Ursachen der mechanischen Relaxationserscheinungen zu Hilfe genommen, nämlich die systematische Änderung der chemischen Struktur der untersuchten Stoffe. Es hat sich dies als ein sehr wirksames Mittel zur Deutung der G-Modul- und Dämpfungs-Temperaturkurven erwiesen.

Zum Experimentellen sei noch kurz bemerkt, daß der erheblich größeren Empfindlichkeit wegen keine Kompensation des Schwereeinflusses auf das rücktreibende Drehmoment des schwingenden Systems vorgenommen wurde. Damit muß in Kauf genommen werden, daß bei kleinsten Torsionselastizitätsmoduln (von der Größenordnung 10^7 dyn/cm² an nach kleineren Moduln hin), also im gummielastischen Bereich bei besonders weichelastischen Stoffen das durch die Schwere bedingte Moment in vergleichbare Größenordnung kommt wie das durch die Elastizität des geprüften Materials bedingte. Hierdurch wird zwar das absolute Niveau der Moduln beeinträchtigt, nicht aber der Gang der Temperaturkurven. Auch die Dämpfung wird nicht beeinflußt. Bei Moduln über 10^8 dyn/cm² ist der Beitrag zu vernachlässigen. Er wurde bei früheren Versuchen über den Dickeneffekt (2) durch besondere Experimente eliminiert und in seiner Größenordnung erfaßt.

Im ersten Abschnitt dieses Beitrages sind einige Grundtypen von $G = f(t)$ und $\Lambda = f(t)$ — Kurven (t = Temperatur) aufgeführt und entsprechenden typischen Zusammenhaltsmechanismen charakteristischer Stoffe und deren Strukturelemente zugeordnet. Im zweiten Abschnitt werden Molekulargewichts- und Mischungseinflüsse besprochen. Der dritte Abschnitt befaßt sich mit amorphen vernetzten Stoffen, der vierte mit den Einflüssen von Zusammenhaltskräften mit Dipolcharakter bei linearen amorphen Hochpolymeren und dem Zusammenwirken dieser Kräfte mit Elementen der sterischen Behinderung der Kettenbeweglichkeit. Der fünfte Abschnitt behandelt die Deutung des Verlaufs der Modul- und Dämpfungskurven bei partiell kristallinen Hochpolymeren und speziell die Einwirkung einer strukturellen Beeinflussung der Kristallisationstendenz, sowie die Deutung des Zustandes der amorphen Zwischenbereiche. Schließlich wird ein erweitertes Versuchsmaterial in einer Tabelle zusammengefaßt.

1. *Grundtypen*

Mechanisch gesehen stellen hauptvalenzmäßig vernetzte amorphe Stoffe die einfachsten Körper dar. Dies zeigt Abb. 1, die die $G = f(t)$ und $\Lambda = f(t)$ —Kurven für zwei verschieden vernetzte Polyesterharze wiedergibt (G ist in allen Figuren in logarithmischem Maßstab aufgetragen.) log G nimmt im eingefrorenen Bereich monoton und mit geringem Gradienten mit steigender Temperatur ab. Das Dispersionsgebiet zeigt einen verhältnismäßig weichen und besonders bei der linken Kurve (∗) einen näherungsweise S-förmigen Übergang vom hohen Elastizitätsniveau $>10^{10}$ dyn/cm² zum niedrigen gummielastischen Elastizitätsniveau zwischen 10^7 und 10^8 dyn/cm², wobei die beiden Äste der S-Kurve vor allem bei der rechten (○) gewisse Krümmungsunterschiede aufweisen. Nennenswerte Längungen oder Schrumpfungen, die den Kurvenverlauf beeinflussen können, wurden hier nicht beobachtet*). Der Mo-

*) In den Abbildungen ist stets die Temperatur beginnender Längung der Probe mit einem abwärtsgerichteten Pfeil (↓), die beginnende Schrumpfung mit einem aufwärtsgerichteten Pfeil (↑) markiert.

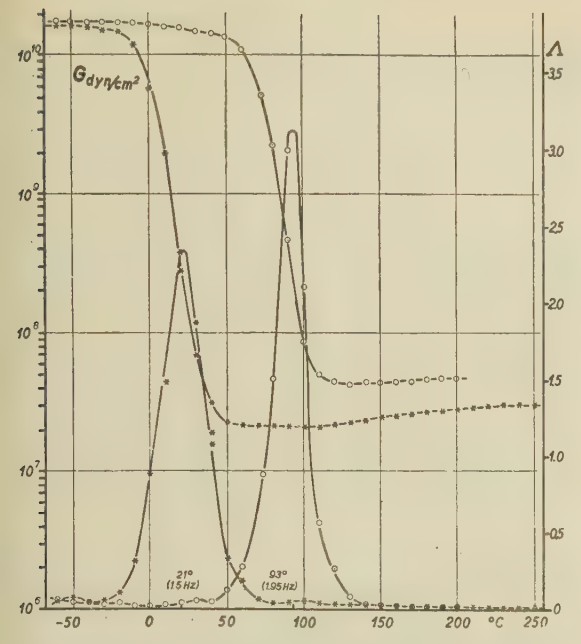


Abb. 1. Torsionsmodul G und logarithmisches Dekrement der mechanischen Dämpfung Λ von verschiedenen vernetzten Polyesterharzen als Funktion der Temperatur

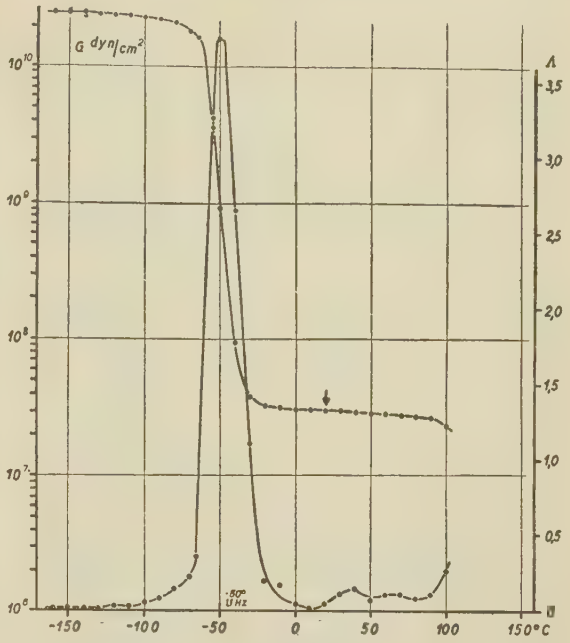


Abb. 2. G u. $\Lambda = f(t)$ von Butylrubber (unvulkanisiert)

dul steigt im gummielastischen Temperaturbereich mit wachsender Temperatur an, wie es die kinetische Auffassung von der Gummielastizität fordert. Keine Fließvorgänge stören diese Bedingungen der reinen Gummielastizität. Dieses Verhalten reicht bis über $+200°$ hinaus bis zur beginnenden chemischen Veränderung der Substanz. Die Dämpfung zeigt vor allem bei der linken Kurve(∗) einen weitgehend glockenförmigen Verlauf mit einem charakteristischen Maximum. Die beiden Äste nach höheren und niederen Temperaturen zeigen vor allem bei der rechten Kurve (○) etwas verschieden steilen Abfall entsprechend den oben erwähnten verschiedenen Krümmungen des S-förmigen Modulverlaufes. Die Dämpfungswerte sinken außerhalb dieses Abfalls rasch unter 0,05. Die Form der Modul- und vor allem der Dämpfungskurve ist eine Folge des Prozesses des mit wachsender Temperatur sich sukzessive auflösenden Zusammenhaltsmechanismus (des Relaxationsspektrums und seiner Temperaturabhängigkeit) und ist strukturbedingt. Im einzelnen werden die Kurven in Abschnitt 3 besprochen.

Einfach ist auch die Deutung der Abb. 2, des amorphen Butylrubber, der im wesentlichen aus mit geringen Mengen Butadien verdünntem, sehr hochmolekularem Polyisobutylen besteht. Obwohl keine Vernetzungen vorhanden sind (das Produkt ist unvulkanisiert), zeigt doch der gummielastische Zustand bemerkenswerte Ausdehnung über einen großen Temperaturbereich. Ursache ist eine durch die große Molekülläge bedingte vielfache Verschlingung des Haufwerkes der Fadenmoleküle, wobei sich die Schlingen bei stärkeren Deformationen fester verknoten und so Vernetzungen vortäuschen (nähere Ausführungen hierüber machte der eine von uns in einem Vortrag über die strukturellen Ursachen der Gummielastizität auf der Tagung der Chem. Gesellschaft zu Heidelberg, April 1947 (3)).

Da sich der reversiblen Deformation im gummielastischen Bereich mit steigender Temperatur ein wachsender Anteil irreversiblen Fließens überlagert, ist kein der kinetischen Theorie entsprechender positiver Temperaturgradient der $G = f(t)$-Kurve festzustellen wie im Fall der Polyester (Abb. 1).

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Fällen zeigt Abb. 3, Polystyrol, nur eine schwache Andeutung eines gummielastischen Bereiches. Das Hauptdispersionsgebiet liegt bei wesentlich höheren Temperaturen als beim Butylrubber. Der Grund liegt vor allem in der größeren Steifheit der mit schweren und raumerfüllenden seitständigen Benzolringen belasteten Ketten, die wohl vorwiegend durch Dispersionskräfte und nur schwache polare Kräfte zusammengehalten werden.

Nach Durchlaufen des Dispersionsgebietes fängt sich der Modul ganz kurz zur An-

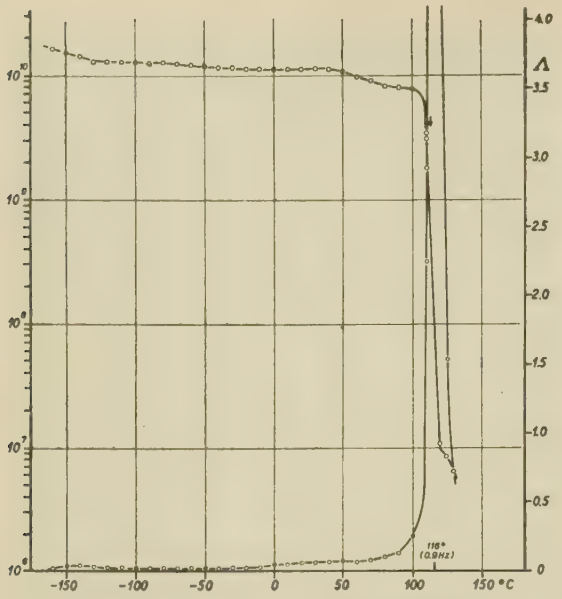


Abb. 3. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polystyrol

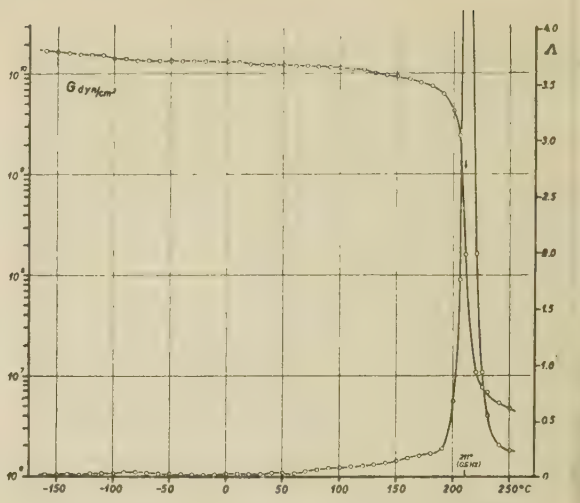


Abb. 4. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyvinylcarbazol

deutung eines gummielastischen Niveaus, um aber mit steigender Temperatur und damit verbundener wachsender Fließtendenz bald unter alles Maß zu sinken. Immerhin kann man beide Äste der Dämpfungskurve messen, was bei noch schneller erweichenden Substanzen nicht der Fall ist.

Im Verlauf der Kurven, besonders der hierin empfindlichen Modulkurve deuten sich im eingefrorenen Zustand weitere Dispersionsgebiete zweiter Ordnung an. Gewisse Zusammenhaltsmechanismen tauen also schon bei niedrigeren Temperaturen auf, während der Hauptzusammenhalt wirksam bleibt und sich erst oberhalb + 100 ° auflöst*).

In Abb. 4 ist die $G = f(t)$ und $\Lambda = f(t)$-Kurve eines Stoffes aufgezeichnet, der, obwohl ebenfalls amorph aus Fadenmolekülen aufgebaut, erst oberhalb + 200 ° auftaut und trotzdem noch eine Andeutung eines gummielastischen Zustandes aufweist. Es ist das Polyvinylcarbazol, dessen Ketten durch die umfangreiche Carbazolgruppe ganz besonders steif sein müssen.

In Abb. 5 sei noch eine Messung an Polyvinylchlorid gezeigt. Es gibt kein typischeres Musterbeispiel einer durch Dipolkräfte versteiften und im eingefrorenen Bereich zusammengehaltenen amorphen Substanz. Sie ist charakterisiert durch ein Dämpfungsmaximum bei + 90 ° (0,7 Hz) und durch eine zögernde Tendenz zur Auflösung des Zusammenhaltes nach niederen Temperaturen des Erweichungsbereiches zu, sowie durch einen deutlich ausgeprägten, wenn auch durch überlagerte Fließerscheinungen mit negativem Temperaturgradient in der $G = f(t)$-Kurve verlaufenden gummielastischen Bereich. Von der Stelle des Pfeiles an zeigen sich merkbare Längenänderungen durch Fließen. In der Gegend von − 30 ° (8,5 Hz) zeichnet sich deutlich ein zweites sekundäres Erweichungsgebiet ab. Wir werden im Verlauf dieses Referats mehrfach im Vergleich mit verwandt gebauten anderen Hochpolymeren auf das Polyvinylchlorid zurückkommen.

Als fördernd für die Ausbildung eines gummielastischen Zusammenhalts können bei unvernetzten Fadenmolekülen folgende Faktoren angesehen werden:

1. Niedrige Temperaturlage des Haupterweichungsbereiches;

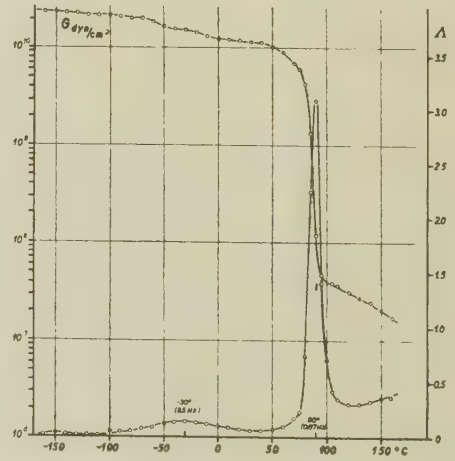


Abb. 5. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyvinylchlorid

*) Weniger sichere Andeutungen sekundärer Mechanismen zeigen auch die vorangehenden Abbildungen.

2. Große Länge der Moleküle;
3. Kettensteifheit;
4. Starke weitreichende (polare) Zusammenhaltskräfte;
5. Ketten-Verzweigungen;
6. Bevorzugte Assoziationstendenz der Endgruppen.

Als letzter Typ seien in Abb. 6 die Temperaturkurven einer partiell-kristallinen Substanz, des Polyäthylens gezeigt. Die verschiedenen Dispersionsgebiete sind flacher und schließen sich unmittelbar aneinander an bzw. überschneiden sich. Wie später in Abschnitt 5 begründet wird, ordnen wir das Maximum bei der tiefsten Temperatur um −107° (8,6 Hz) den amorphen, nicht verzweigten Kettenteilen, vor allem

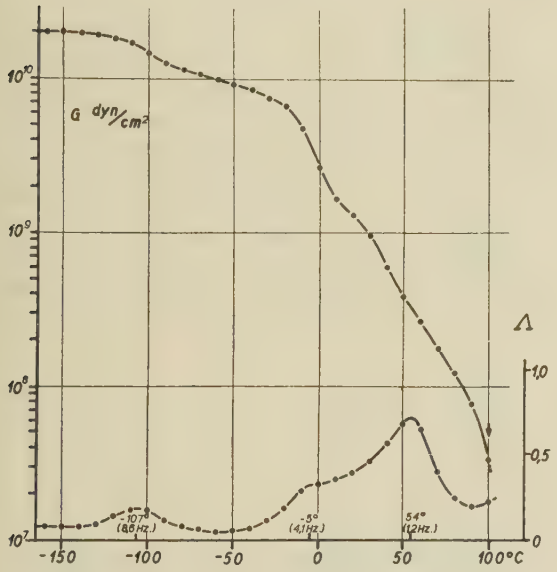


Abb. 6. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyäthylen

den kurzen Seitenketten, das um −5° (4 Hz) den „verspannt" amorphen, die Verzweigungsstellen enthaltenden Hauptkettenteilen und das um +54° (1,2 Hz) der kristallinen „Phase" zu*). Nach höheren Temperaturen zu hält ein Mechanismus vermutlich gummielastischer Natur die teilweise noch geordneten Bereiche bis ca. +110° zusammen, von wo an ein ziemlich rasches Auseinanderfließen erfolgt.

Bei partiell kristallisierten Substanzen, in denen wesentlich stärkere, z. B. polare Zusammenhaltskräfte wirken (z. B. Polyamide) und das Auftauen der kristallinen „Phase" trotz verhältnismäßig guter Teilbeweglichkeit der Kette nach wesentlich höheren Temperaturen verschoben ist, findet sich ein derartiger zusätzlicher Zusammenhaltsmechanismus, der noch oberhalb des Auflösungsgebietes der kristallinen Bereiche eine Formbeständigkeit bewirkt, nicht mehr. Wir vermuten, daß dieser für partiell-kristalline Substanzen seltene, vermutlich gummielastische Zusammenhalt beim Polyäthylen neben der sehr niedrigen mittleren Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche seine Existenz vor allem den Verzweigungen der Polyäthylenmoleküle verdankt.

Die Größe der Maxima in partiell kristallinen Substanzen und in manchen Fällen auch deren Temperaturlage sind von den Kristallisationsbedingungen, also vor allem von der Temperatur-Zeit-Vorgeschichte der speziellen Probe abhängig. Es ergeben sich so u. a. im Zusammenhang mit Nachkristalsationserscheinungen, die sich (wie z. B. beim Polyäthylen) über Wochen und Monate hinziehen können, in bestimmten Fällen erhebliche Veränderungen und auch Verschiebungen der Erweichungsbereiche. Die Temperaturlagen der verschiedenen Maxima, wie sie oben beim Polyäthylen angegeben wurden, können also nur mit erheblicher Toleranz als charakteristisch für den betreffenden partiell kristallinen Stoff angegeben werden.

2. *Molekulargewichtseinflüsse und Mischungsgesetzmäßigkeiten*

Es gibt zahlreiche Messungen darüber (z. B. auch solche, die der eine von uns an Polyestern ausgeführt hat, vorgetragen auf der GDCh-Tagung, Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk, München 1949 (4)), die zeigen, daß der Einfluß des Molekulargewichtes auf die meisten physikalischen Eigenschaften (also auch z. B. auf die dielektrischen Eigenschaften, das mechanische Deformations-Verhalten und deren Einfrierbereiche) wenn überhaupt, dann nur bei niedrigen Molekulargewichten stark ist, und daß sich meist nach höheren Molekulargewichten zu asymptotisch ein Niveau einstellt, das nicht mehr vom MG, sondern nur von der Kettenstruktur abhängt*). Diese Erscheinungen wurden von Würstlin (5) im vorangehenden Referat ausführ-

*) Die beiden letzteren Maxima liegen bei Polyäthylen verschiedener Herstellung und Vorbehandlung bei verschiedenen Temperaturen.

*) Dies ist jedoch bezüglich Eigenschaften wie Gummielastizität, Fließvermögen und deren Temperaturabhängigkeit keineswegs der Fall, wie unten gezeigt wird.

lich diskutiert. Das endgültige Niveau stellt sich je nach der Konstitution bei verschiedenem MG ein. Die Erweichungstemperaturen erreichen z. B. bei Molekulargewichten um 3000 für gewisse Polyester, bei 20000 für Polyvinylacetat, bei ca. 30- bis 50000 für Polystyrol (6) ihr MG-unabhängiges Niveau. Die Grenze liegt um so höher, je stärker die Molekülbeweglichkeit behindert ist. Es ist dies jedoch hinsichtlich der Verwendung des Begriffes Molekulargewicht eine sehr grob vereinfachte Betrachtungsweise, da die meisten Hochpolymeren differenzierte und spezifische Molekulargewichtsverteilungen in der gleichen Substanz bzw. Probe aufweisen, und da nur Teil-Fraktionen unter Umständen ausschlaggebend für den MG-Einfluß sind. Auch können die MG-Werte auf sehr verschiedene Weise bestimmt sein, als mittlere MG-Werte durch osmotische, viskosimetrische oder Zentrifugierungsbestimmung oder durch Lichtstreuungsmessungen. Verschiedene dieser Methoden sprechen auf verschiedene Teilfraktionen verschieden an. Bei quantitativem Vergleich der Resultate verschiedener Arbeiten muß man also mit besonderer Sorgfalt und Kritik vorgehen. Wir beabsichtigen jedoch im Rahmen dieses Beitrages nicht ausführlich darauf einzugehen.

Es mag in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen werden, daß bei manchen Vorgängen, z. B. bei den in der Fußnote*) genannten, die effektiv in der konzentrierten Substanz als Einheit „operierenden" Molekülbereiche je nach Intensität der Molekülbeanspruchung und je nach wirksamen Zusammenhaltsmechanismen unter Umständen erheblich von den oben genannten, in verdünnter Lösung bestimmten Einzelmolekülgrößen abweichen. Sie können bei assoziierenden Substanzen um ein Vielfaches längere Kettenaggregate umfassen, wie die Verfasser bei der Untersuchung der Dickenabhängigkeit der mechanischen Konstanten im gummielastischen Bereich gezeigt haben**). Wir haben nun überprüft, in welcher Weise sich eine Molekulargewichtsänderung in einem weit oberhalb des von Würstlin (5) diskutierten Kopplungsbereiches gelegenen Molekulargewichtsbereich auf unsere G- oder $\Lambda = f(t)$ -Kurven auswirkt. Wir haben dabei einen Stoff gewählt, der bei guter Kettenbeweglichkeit weder zu Assoziationen noch zur Kristallisation neigt und sich mit möglichst großen Moleküllängen herstellen läßt, das Polyisobutylen.

Es wurden 3 Polyisobutylene, die sich bei Zimmertemperatur im gummiartigen Zustand befinden, untersucht, und zwar Produkte, deren Molekulargewichte von den Herstellern mit 50000, 100000 und 200000 angegeben sind. Es handelt sich hier um viskosimetrische MG-Bestimmungen, die nach der alten von Staudinger für paraffinartige Stoffe abgeleiteten Formel berechnet sind. Diese Werte sind zu niedrig. Aus Lichtstreuungsversuchen wurde nach neueren Auswertungsmethoden von E. Schuch die mittleren Molekulargewichte zu 500000, 900000 und 1750000 bestimmt.

Das Ergebnis der Torsionsversuche zeigt die Abb. 7. Die Temperatur des Dämpfungsmaximums rückt mit wachsendem MG nur wenig (2°) nach höherer Temperatur. Die Verschiebung kann unter Heranziehung von unveröffentlichten Messungen von Thurn bei $2 \cdot 10^6$ Hz und solchen von Fitzgerald, Grandine und Ferry (7) bei 100 bis 1000 Hz mit erstaunlicher Genauigkeit als Folge der geringen Unterschiede in der Meßfrequenz gedeutet wer-

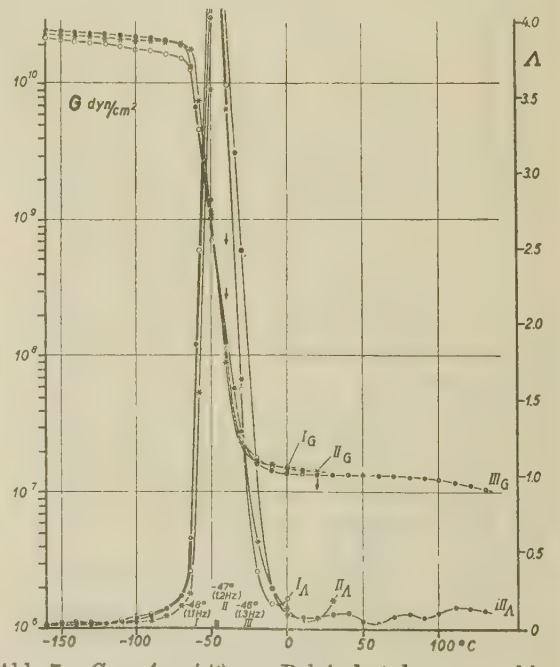


Abb. 7. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyisobutylenen verschiedenen Molekulargewichtes

I Polyisobutylen Molgew. ca 500000
II „ „ ca 900000
III „ „ ca 1750000

*) siehe rechte Fußnote S. 153.

**) Vgl. hierzu die Folgerungen aus dem Dickeneffekt. (loc. cit. 2).

den. Die Lage des Dispersionsgebietes ist also wie erwartet in diesem Bereich unabhängig vom Molekulargewicht. Deutlicher äußert sich dagegen begreiflicherweise die Molekülläng in der Temperaturbeständigkeit des gummielastischen Zustandes, wie die Abb. 7 zeigt.

Um die allgemeinen Bemerkungen zum MG-Einfluß zu bekräftigen, sei hier noch ein Beispiel eines mehr scheinbaren MG-Einflusses gezeigt, der beweist, wie leicht man sich bei der Auswertung diesbezüglicher Experimente täuschen kann.

Abb. 8 gibt die $\Lambda = f(t)$- und $G = f(t)$-Kurven zweier verschiedener Polystyrole. Man würde zunächst einen reellen MG-

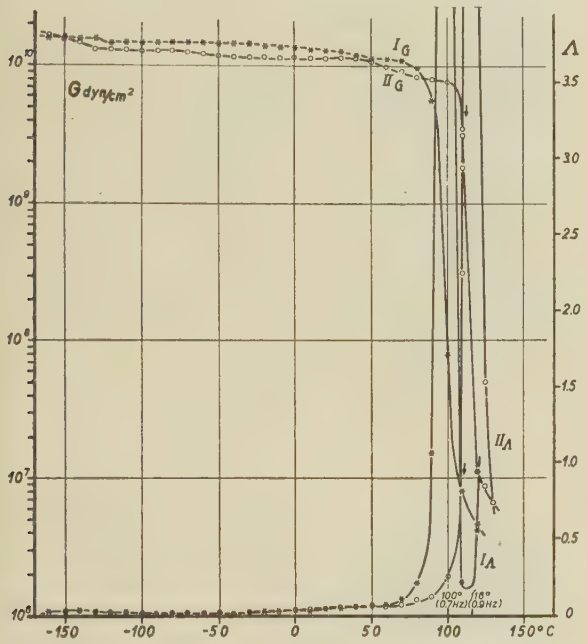


Abb. 8. G u. $\Lambda = f(t)$ von zwei Polystyrolen

Effekt annehmen, wenn man die osmometrisch gemessenen MG betrachtet, wobei das Produkt II ein höheres osmometrisches MG zeigt (120000) als das Produkt I (80000)*). Bestimmt man jedoch aus einer fraktionierten Fällung die Gewichtsmittel des MGs, so stellt man fest, daß Produkt I ein Mittel-MG von ca. 170000 bei einer breiteren Verteilung, Produkt II jedoch ein solches von ca. 150000 bei etwas schmälerer Verteilung besitzt. Da die niedrigsten durch Fällung nachweisbaren Bestandteile nicht nennenswert unter 30000 liegen, wäre überhaupt kein MG-Einfluß bei diesen Produkten zu erwarten. Tatsächlich hat sich herausgestellt, daß an der Verschiebung des Erweichungsbereiches bei Produkt I gegenüber II um ca. 16° nach niederen Temperaturen im wesentlichen ein Anteil von knapp 1% Monomerem, Di- und Trimerem usw. beteiligt ist. Dies stellt somit einen regulären Weichmachungseffekt dar, der nur noch mit sehr viel gutem Willen als MG-Einfluß bezeichnet werden kann*). Die Weichmachungsgesetzmäßigkeiten selbst wurden bereits in früheren Arbeiten ausführlich behandelt**). Es soll daher hier nicht näher darauf eingegangen werden. Es sei aber kurz ein verwandtes Phänomen behandelt, nämlich die einfache Gesetzmäßigkeit des Einflusses der Komponenten bei der Mischpolymerisation, die derjenigen der assoziativen Mischung bei der Weichmachung ähnlich ist.

In Abb. 9 ist das Ergebnis einer Anzahl von Torsionsversuchen an Mischpolymeri-

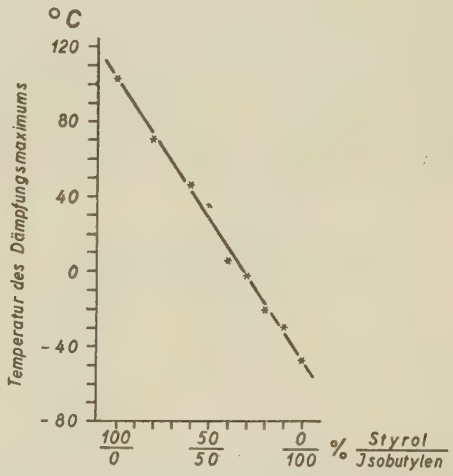


Abb. 9. Mittlere Temperatur des Erweichungsbereiches (Temperaturlage des Dämpfungsmaximums) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Gew.) für eine Mischpolymerisatreihe Styrol/Isobutylen

saten aus Styrol und Isobutylen abgebildet. Es wurde die Temperatur im Dämpfungsmaximum als Funktion der Konzentration der beiden Komponenten in % aufgetragen. Wie Abb. 9 zeigt, ergibt sich eine eindeutige Gerade. In allen Fällen, in denen ein einheitlicher additiver chemischer oder physikalisch-chemischer Mechanismus der Vereinigung zweier Komponenten zu Grunde liegt, wurde eine solche lineare Mengenbeziehung für die mittlere Erweichungstemperatur gefunden. Die Proben

*) Die Kenntnis der Molekulargewichte und deren Verteilung verdanken wir J. Hengstenberg.

*) Zur Klärung eines evtl. zusätzlichen Beitrags von Anteilen im MG-Bereich 500 — 25000 zu diesem Effekt sind frakt. Lösungsversuche im Gang.

**) Vgl. Literaturzitat (1) und dort erwähnte Lit.

zu diesen Versuchen wurden uns freundlicherweise von H. Güterbock zur Verfügung gestellt.

3. *Vernetzung*

Bereits in Abb. 1 kann man feststellen, daß bei vernetzten Produkten die Maschenweite unter bestimmten Verhältnissen einen erheblichen Einfluß auf die Temperaturlage und Form des Erweichungsbereiches hat. Bei dem bei tieferer Temperatur erweichenden Polyester I liegt zwischen zwei Vernetzungsbrücken eine freie Kettenlänge von im Mittel 50 kettenständigen Atomen, bei dem wesentlich höher erweichenden Produkt II nur 24 kettenständige Atome. Bei diesem Produkt war außerdem die Konzentration der Estergruppen doppelt so groß als bei I, die Konzentration zusätzlicher sterisch hindernder Gruppen fünfmal so groß wie beim ersteren Polyester. Die Vernetzungsbrücken waren in beiden Fällen verhältnismäßig kurz und steif. Die engere Maschenweite bedingt zusammen mit der geringeren Teilkettenbeweglichkeit eine Verschiebung des Dispersionsgebietes von im Mittel + 21° (1,5 Hz) nach + 93° (2 Hz). Man kann in Abb. 1 weiter feststellen, daß die Form der Erweichungskurven des weiter vernetzten Produktes I einen wesentlich symmetrischeren Verlauf zeigt als beim enger vernetzten Produkt II.

Das klassische Beispiel eines Vernetzungsprozesses ist die Vulkanisation des Naturkautschuks.

Es ist bekannt, daß es eine optimale Vulkanisation gibt (ca. 2% Schwefel), bei der bereits alle Kautschukmoleküle untereinander verknüpft sind, aber die Netzbögen so groß, daß noch eine optimale Beweglichkeit vorhanden ist, die eine optimale Orientierung bei großen Deformationen und dadurch optimale Festigkeitswerte und größte reversible Dehnungen ermöglicht. Bei geringerer Vernetzung bleiben immer mehr Moleküle unverknüpft und es überlagern sich in steigendem Maße Fließerscheinungen. Bei stärkerer Vernetzung nimmt die Orientierbarkeit und damit die Möglichkeit der Verfestigung immer mehr ab. Bei sehr engen Vernetzungen bewirkt dabei die zunehmende Härte wieder einen Festigkeitsanstieg (8).

In Abb. 10a sind die $G = f(t)$-Kurven und in Abb. 10b die $\Lambda = f(t)$-Kurven bei schwacher Vulkanisation und in Abb. 10c

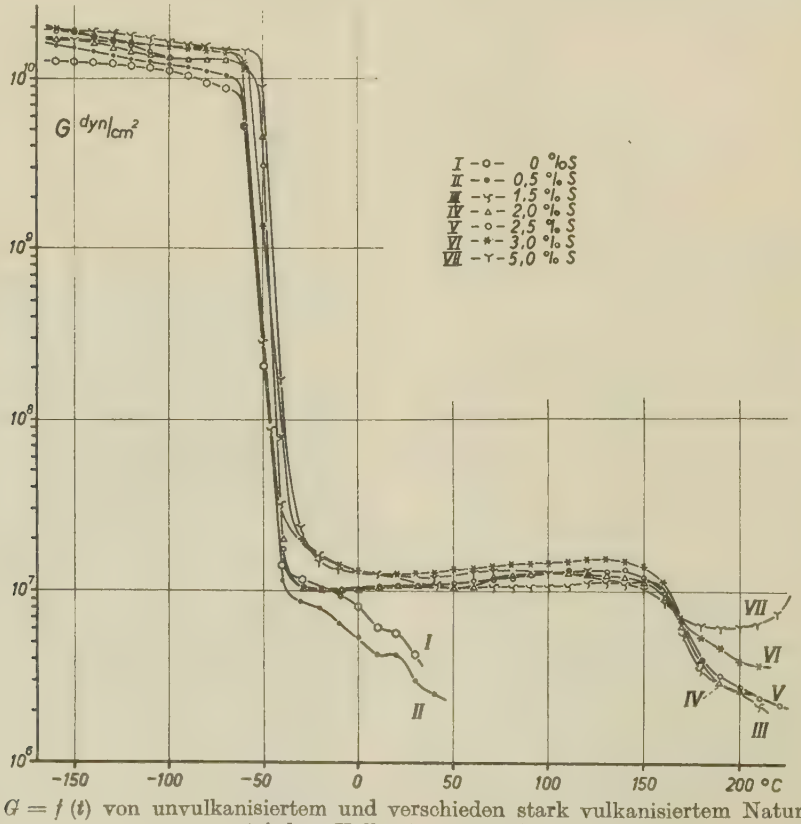


Abb. 10a. $G = f(t)$ von unvulkanisiertem und verschieden stark vulkanisiertem Naturkautschuk (niedere Vulkanisationsstufen)

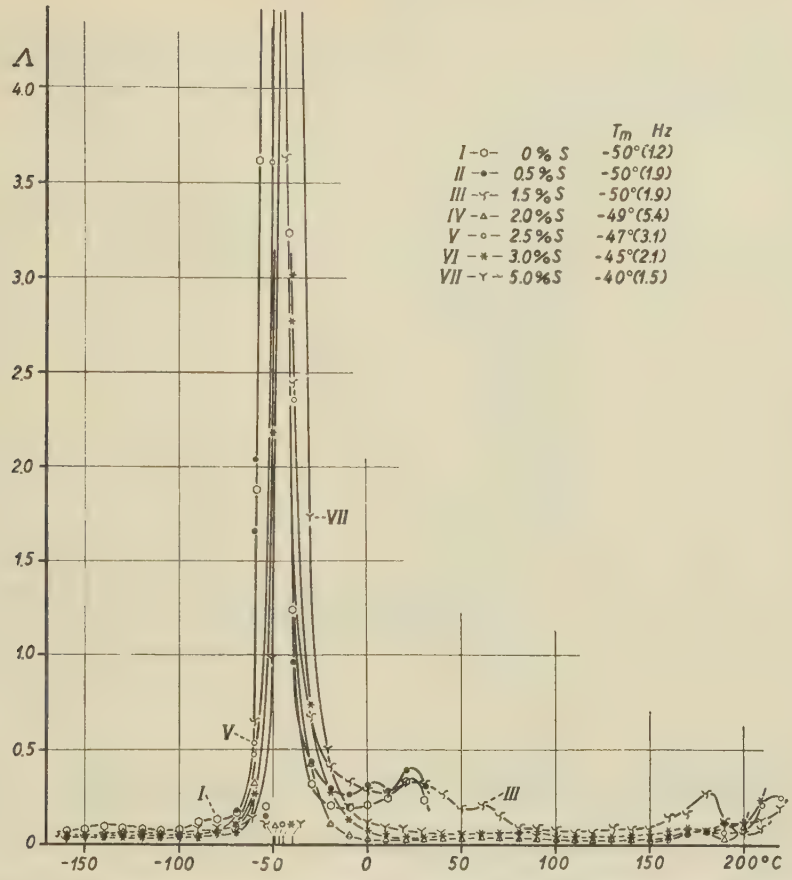


Abb. 10b. $\Lambda = f(t)$ von unvulkanisiertem und verschieden stark vulkanisiertem Naturkautschuk (niedere Vulkanisationsstufen)

die entsprechenden Kurven bei stärkerer Vulkanisation aufgezeichnet.

In Abb. 10b ist zu sehen, daß in der den molekularen Zusammenhalt charakterisierenden Temperaturlage der Dämpfungsmaxima bei den benutzten Versuchsfrequenzen (1—5 Hz) praktisch kein Unterschied zwischen unvulkanisiertem, mit 0,5 und auch noch mit 1,5% Schwefel vulkanisiertem Naturkautschuk besteht. Bei 2% Schwefel beginnt eine langsame Verschiebung des Erweichungsbereiches nach höheren Temperaturen, die sich nach Abb. 10c bei höheren Vulkanisationsgraden von 5% S bis über 30% S hinaus gleichmäßig fortsetzt. Aus Abb. 11 ist zu ersehen, daß der Zusammenhang zwischen Temperaturlage des Dispersionsgebietes und der Schwefelmenge einer sauberen Gesetzmäßigkeit folgt. Von 5 bis 30% ergibt sich eine lineare Beziehung. Deutlich prägt sich, wie zu erwarten, die Fließfähigkeit der untervulkanisierten Mischungen im Niveau und im Temperaturgradienten der Modulwerte des gummielastischen Bereiches aus (Abb. 10a).

Interessant ist, daß bei den Produkten mit 2 bis 5% Schwefel das zwischen 0 und + 150° optimale gummielastische Niveau oberhalb + 150° instabil wird und zwar um so mehr, je geringer der Vulkanisationsgrad ist. Bei den höheren S-Mengen von 10 bis 30% dehnt sich der gummiartige Bereich bei ziemlich konstantem Modul bis über + 200° aus und der Modul wächst mit dem Vulkanisationsgrad. Die Fließtendenz der 0,5% S-Stufe ergibt einen ähnlichen Modulverlauf, wie beim schwefelfreien Kautschuk. Die optimale Vulkanisation liegt offensichtlich bei 2% S.

Die Proben zu den obigen Versuchen verdanken wir E. Cantzler und F. Rieder. Die Vulkanisate enthalten außer Naturkautschuk und den angegebenen Schwefelmengen nur die üblichen Mengen Vulkanisationsbeschleuniger, Alterungschutzmittel und Aktivatoren (auf 100 g Kautschuk;

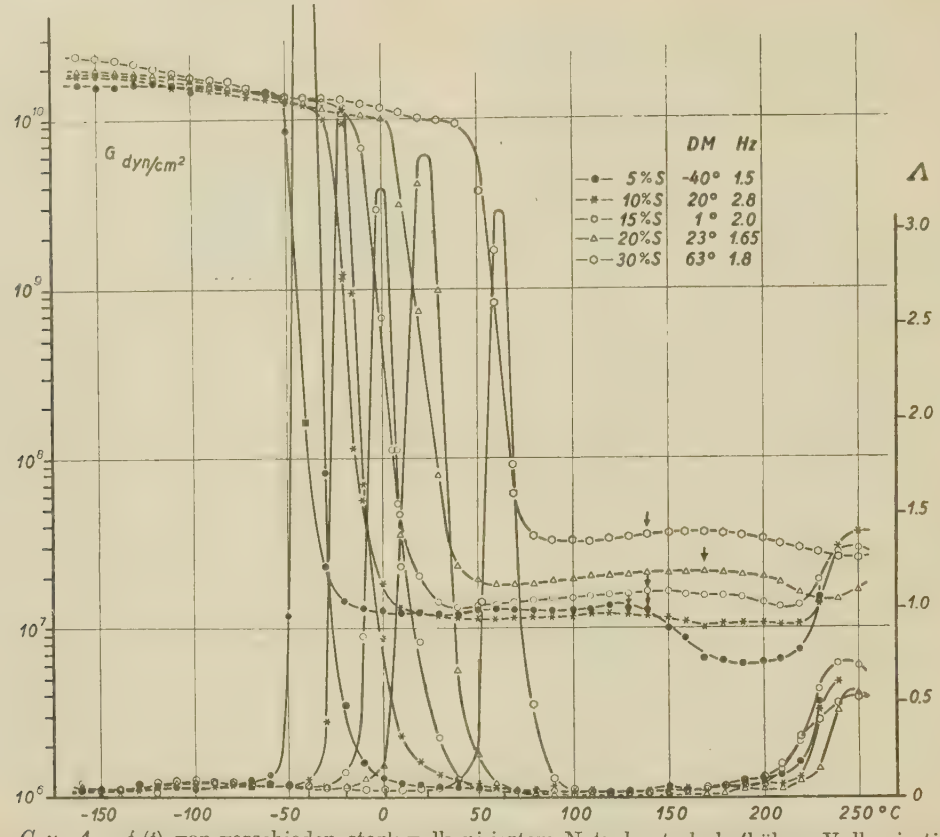


Abb. 10c. G u. $\Lambda = f(t)$ von verschieden stark vulkanisiertem Naturkautschuk (höhere Vulkanisationsstufen)

1 g Phenyl-β; 1 g Stearinsäure; 2 g Zinkoxyd(aktiv) und 1 g Vulkazit AZ)*).

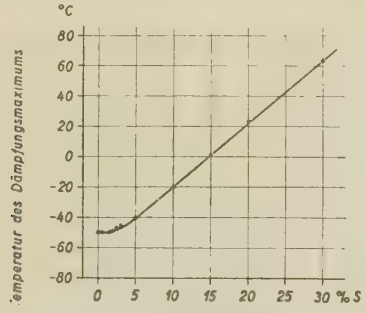


Abb. 11. Vulkanisierter Naturkautschuk. Mittlere Temperatur des Erweichungsbereiches (Temperaturlage des Dämpfungsmaximums bei ca. 1 bis 5 Hz) in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt

4. *Dipolwirkung und Kettenbeweglichkeit*

Wie schon gesagt, tragen alle Faktoren, die die Kettenbeweglichkeit vermindern, bei den linearen Hochpolymeren zu einer Erhöhung der Temperaturlage der Erweichungsbereiche bei. In dieser Richtung wirkt z. B. der Einbau von polaren Atomen oder Atomgruppen und von sterisch hindernden Atomgruppen in die Grundkohlenstoffkette.

Als Beispiel für die erstere Tendenz wurde bereits Polyvinylchlorid (Abb. 5) erwähnt mit einer relativ hohen mittleren Erweichungstemperatur von + 90° (0,7 Hz). Dieses Beispiel sei durch weitere Meßergebnisse ergänzt, die wir an einer Reihe von amorphen hochchlorierten Polyäthylenen mit wachsendem Chlorgehalt (28 – 77 %) gefunden haben*). Die Produkte wurden durch Einleiten von Chlor in Lösung von Polyäthylen in Tetrachlorkohlenstoff bei + 70° hergestellt. Die Molgewichtsbestimmung ließ nicht erkennen, daß während der Chlorierung irgendein Abbau der Grundkohlenstoffkette eintrat. Die an den so hergestellten Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelten G-Modulwerte zeigt Abb. 12a, die dazugehörigen Λ-Werte Abb. 12b. (Auf die an partiell-kristallinen Proben mit geringerem Cl-Gehalt ermittelten Meßergebnisse kommen wir später zurück.)

*) Auch die %S sind jeweils auf 100 g Kautschuk gerechnet.

*) Die Chlorierungsversuche an Polyäthylen, auch die in Abschnitt 5 besprochenen, wurden von K. Ehrmann durchgeführt, dem wir für die Überlassung der Proben zu besonderem Dank verpflichtet sind.

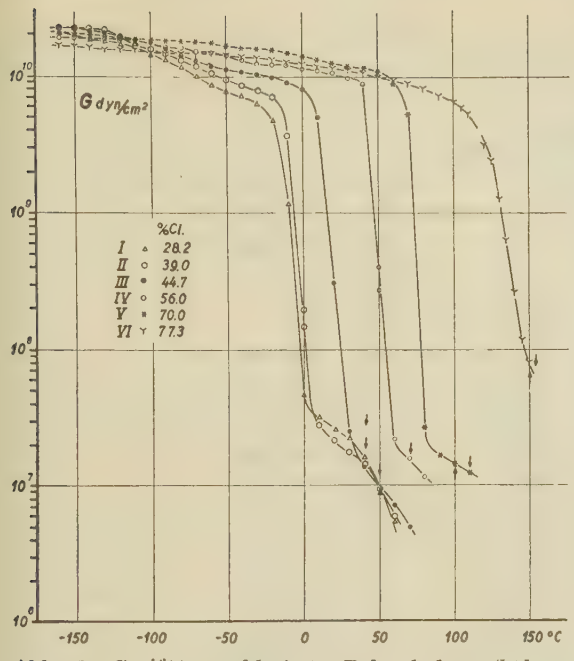


Abb. 12a. $G = f_1(t)$ von chlorierten Polyäthylenen (höhere Chlorierungsstufen)

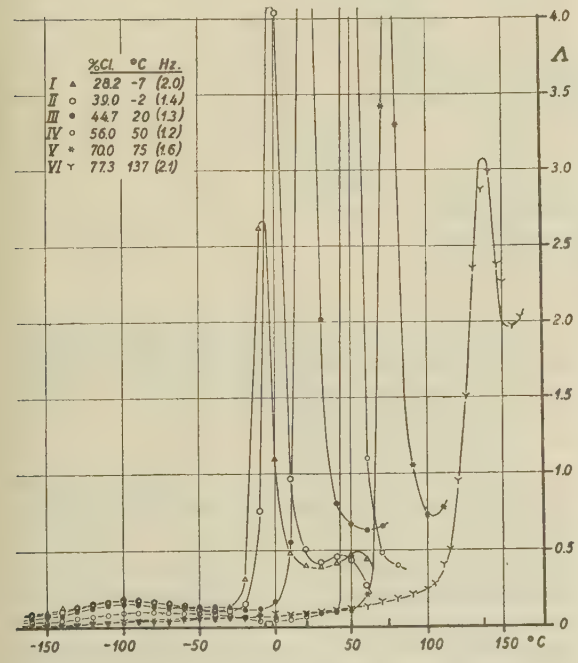


Abb. 12b. $\Lambda = f(t)$ von chlorierten Polyäthylenen (höhere Chlorierungsstufen)

Aus den Kurven ist zu entnehmen, daß das Produkt mit einem Cl-Gehalt von 28 % sich unterhalb etwa — 30° im festen, eingefrorenen Zustand befindet. Es erweicht in einem relativ schmalen Temperaturbereich, der sich etwa von — 20° bis +10° erstreckt und zeigt oberhalb 0° bis über + 60° gummielastisches Verhalten. Bei den Produkten mit höherem Cl-Gehalt verschiebt sich deutlich mit steigendem Cl-Einbau der Erweichungsbereich nach höheren Temperaturen. Die mittlere Erweichungstemperatur des Produktes mit 77,3 % Cl liegt bereits bei + 137° (2 Hz), während jene des Produktes mit 28,2 % nur — 7° (2 Hz) beträgt. Die Dämpfungsmaxima der dazwischenliegenden Chlorierungsstufen liegen für

39 % Cl bei — 2° (1,4 Hz),
45 % Cl bei + 20° (1,3 Hz),
56 % Cl bei + 50° (1,2 Hz),
70 % Cl bei + 75° (1,6 Hz).

Je enger die an sich mehr oder weniger zufällig verteilten polaren Gruppen längs der Kette aneinander rücken, um so mehr macht sich die Wirkung der nebenvalenten Dipolkräfte auf die Erschwerung der Beweglichkeit der Molekülsegmente und auf die Festigkeit des intermolekularen Zusammenhaltes bemerkbar, bei um so höheren Temperaturen liegen die Erweichungsbereiche. Das Beispiel ist typisch für jene polaren hochmolekularen Substanzen, bei denen bei gleichem Dipolmoment mit steigender Anzahl der polaren Gruppen eine Minderung der Kettenbeweglichkeit und eine Verstärkung des intermolekularen Zusammenhaltes eintritt.

Als Beispiel für die zweite Tendenz, die Minderung der Kettenbeweglichkeit durch sterisch hindernde Atomgruppen, wurden bereits Polystyrol (Abb. 3) und Polyvinylcarbazol (Abb. 4) besprochen. Dieselbe Tendenz in Kombination mit Dipolkraftwirkungen läßt sich auch am Beispiel der isomeren Polyvinylbutyläther erkennen, von denen für den Normalbutyl-, den Isobutyl- und für den Tertiärbutyläther die in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelten G-Modul- und Λ-Werte in Abb. 13 aufgetragen sind. Die Erhöhung der mittleren Erweichungstemperatur von Polyvinyl-n-butyläther mit — 32° (0,8 Hz) über den Isobutyläther mit —1° (1,2 Hz) zum Tertiärbutyläther mit + 83° (1,7 Hz) hat seine Ursache in der immer stärker werdenden Behinderung der Kettenbeweglichkeit infolge der räumlich immer kompakter werdenden Anordnung der sterisch hindernden Atomgruppen. Analoge Ergebnisse fand F. Würstlin (9) mit dielektrischen Messungen bei 50 Hz, nur liegen die dielektrisch ermittelten Erweichungsbereiche entspre-

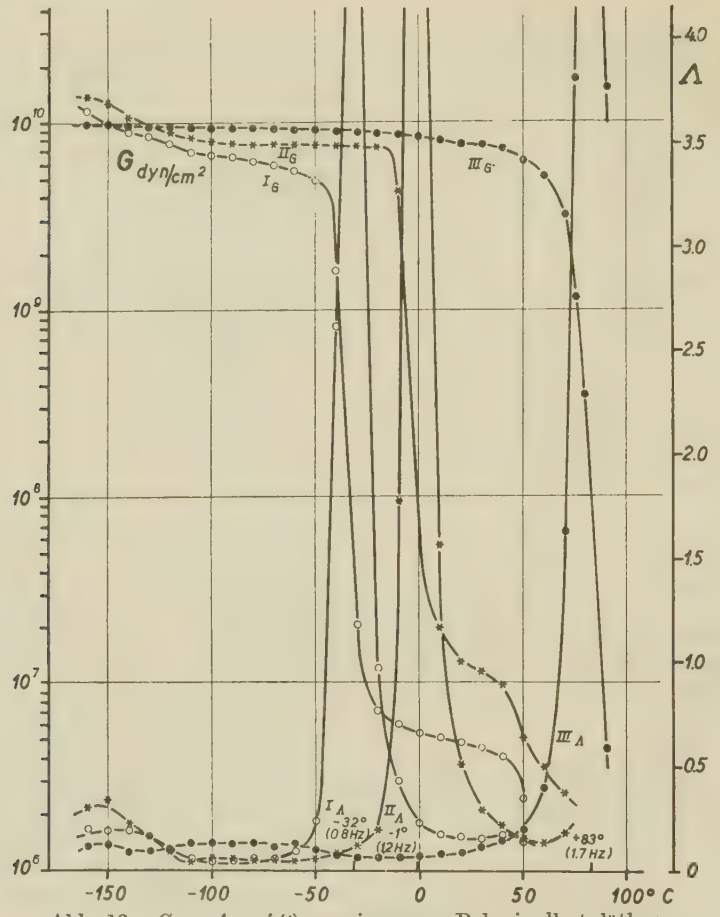


Abb. 13. G u. $\Lambda = f(t)$ von isomeren Polyvinylbutyläthern
$I_{G,\Lambda}$: Polyvinyl-n-butyläther
$II_{G,\Lambda}$: Polyvinyl-iso-butyläther
$III_{G,\Lambda}$: Polyvinyl-tert.-butyläther

chend der höheren Frequenz höher. Das Zusammenspiel beider Tendenzen zeigt sich hier besonders deutlich, wobei in vielen Fällen ein weiterer Faktor zu berücksichtigen ist, nämlich die Wirkung der Raumerfüllung der Molekülketten (und insbesondere die Art und Größe seitständiger Gruppen) auf die intermolekularen Zusammenhaltskräfte. Wie u. a. der eine von uns, K. Wolf (3, 4), schon früher gelegentlich einer Betrachtung über kristallisationsverhindernde Elemente bei Polyestern ausführte, werden durch seitständige Gruppen benachbarte Molekülteile je nach Natur der seitständigen Gruppe mehr oder weniger auseinandergedrängt, so daß unter sonst gleichen Bedingungen Ketten mit seitständigen Gruppen unter der Wirkung von mit der Entfernung abklingenden Anziehungskräften weniger stark zusammenhalten als solche mit geringeren sterischen Behinderungen. Die Verringerung der Wirksamkeit der zwischenmolekularen Kräfte äußert sich in einer Erniedrigung der Temperaturlage des Erweichungsbereiches.

Als Beispiel für eine solche Auswirkung wurden schon in der unter (10) zitierten Arbeit Meßergebnisse mitgeteilt, die an drei Polyacrylsäureestern (Methyl-, Äthyl- und Butylester) gefunden wurden. Es wurde gezeigt, daß der Erweichungsbereich mit wachsender Länge der Seitengruppe von der Methyl- über die Äthyl- zur Butylgruppe nach niederen Temperaturen wandert. Inzwischen wurden solche Messungen auch an Polyvinyläthern (Methyl-, Äthyl-, n-propyl- und n-butyläther) und an Polyvinylestern (Polyvinylacetat und Polyvinylpropionat) durchgeführt.

In Abb. 14 sind die Temperaturlagen der ermittelten Dämpfungsmaxima für die drei Polymeren-Typen in Abhängigkeit von der

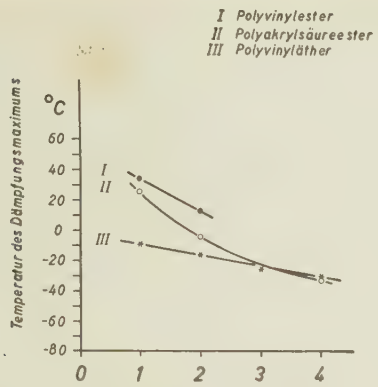


Abb. 14. Temperaturlage des Dämpfungsmaximums in Abhängigkeit von der Anzahl der seitständigen C-Atome bei I Polyvinylester, II Polyakrylsäureester, III Polyvinyläther (bei I und II ist der Kohlenstoff der jeweils am Beginn der seitständigen Gruppe liegenden Estergruppe nicht mitgezählt)

Anzahl der seitständigen Kohlenstoffatome aufgezeichnet. (Bei den Estern ist der Kohlenstoff, der jeweils am Beginn der seitständigen Gruppen liegenden Estergruppen nicht mitgezählt). Bei allen drei Reihen ist die Verschiebung des Erweichungsbereiches nach tieferen Temperaturen mit wachsender Seitenkette deutlich. Die höher liegenden Erweichungstemperaturen der Ester gegenüber den Äthern sind, abgesehen von sterischen Effekten, sicherlich eine Folge der polaren Estergruppen, die sowohl die Kettensteifheit, als die zwischenmolekularen Kräfte verstärken. Interessant ist, daß die Erweichungsbereiche der Polyvinylester ihrerseits wieder höher liegen als die der isomeren Polyacrylsäureester. Offenbar ist hierfür die Anordnung der Estergruppe verantwortlich.

5. *Partiell-kristalline Hochpolymere Polyäthylen und niedrig chlorierte Polyäthylene*

Unterzieht man partiell kristalline Stoffe einer Prüfung nach der Methode der Torsionsschwingungen, so ist von vornherein zu erwarten, daß deren $G = f(t)$- und $\Lambda = f(t)$-Kurven durch das Nebeneinander kristalliner und amorpher Bereiche einen wesentlich komplizierteren Verlauf zeigen werden als die Kurven amorpher Hochpolymerer. Schon das in Abb. 6 gezeigte Meßergebnis an Polyäthylen zeigt dies deutlich. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen etwa $-140°$ und $+110°$ durchlaufen die Dämpfungswerte beim Polyäthylen, wie schon im ersten Abschnitt gezeigt wurde, mehrere Maxima, und die Torsionsmodulwerte fallen in Stufen, die den Dämpfungsmaximis entsprechen, mehr oder weniger steil ab. Dabei wollen wir von vornherein im Auge behalten, daß der Verlauf der Kurven in stärkerem Maße von den Herstellungsbedingungen sowohl des Stoffes als auch der speziellen Probe abhängt, als wir dies an den bisher behandelten amorphen Stoffen gewohnt sind.

Die nun folgenden, an niedrig chlorierten Polyäthylenen ermittelten Meßergebnisse sollen zeigen, daß es durch sukzessiven Einbau von die Kristallisation hemmenden und den Zusammenhalt der Moleküle verändernden Strukturelementen — im vorliegenden Beispiel von Cl-Atomen in Polyäthylen — möglich ist, für die Zuordnung der sich im reinen Polyäthylen abzeichnenden Umwandlungsbereiche Anhaltspunkte zu gewinnen, wie dies bereits in Abschnitt 1 angedeutet wurde.

Die Chlorierung erfolgt am gelösten Polyäthylen. Sie wird sich dabei im Anfangsstadium vermutlich mehr oder weniger zufällig entlang der Kette abspielen, wobei zunächst, wenn man von den Kettenenden und Verzweigungsstellen absieht, alle Wasserstoffatome (wenigstens der CH_2-Gruppen) gleich geeignet sind, durch ein Cl-Atom ersetzt zu werden. Diese zunächst gleiche Chance wird jedoch bald durch die bereits erfolgten Chlorierungen in zunehmendem Maße eingeengt. Die Wahrscheinlichkeit, daß 2 Cl-Atome sich an einem C-Atom anlagern, ist jedenfalls geringer, als daß sich nur 1 Cl gegen H austauscht, solange noch CH_2-Gruppen neben CHCl-Gruppen vorhanden sind. Eine Kette von CHCl-Gruppen entspräche einem Cl-Gehalt von ca. 73 %. Natürlich wird dieser Fall kaum realisiert, sondern es werden sich bereits vorher vereinzelt CCl_2-Gruppen bilden. Ebensowenig kann der Fall des PVC oder des Polyvinylidenchlorids durch solche „statistische" Chlorierung realisiert werden. Zu den tatsächlichen Konfigurationen unter Berücksichtigung der Endgruppen, Verzweigungen usw. kann u. a. die Ultrarotspektroskopie einen Beitrag liefern. Solche Untersuchungen sind gemeinsam mit W. Brügel im Gange, aber noch nicht abgeschlossen.

In Abb. 15a sind die als Funktion der Temperatur ermittelten Modulwerte für die niedrigen Chlorierungsstufen unter 30 % und in Abb. 15b die entsprechenden Dämp-

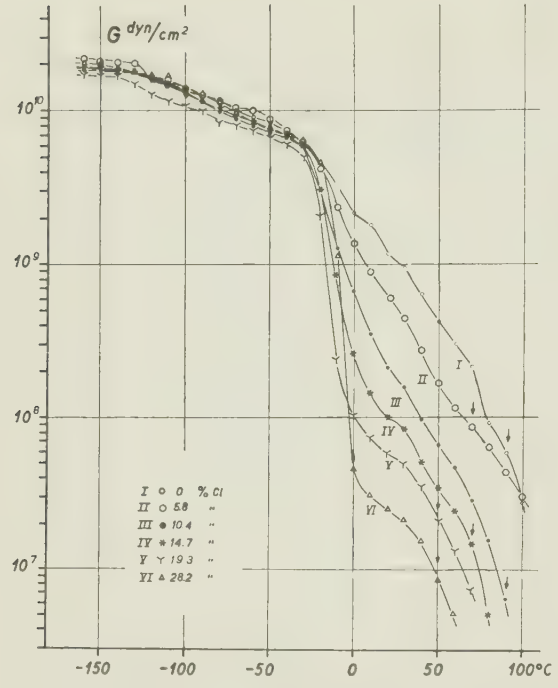


Abb. 15a. $G = f(t)$ von chlorierten Polyäthylenen (niedrige Chlorierungsstufen)

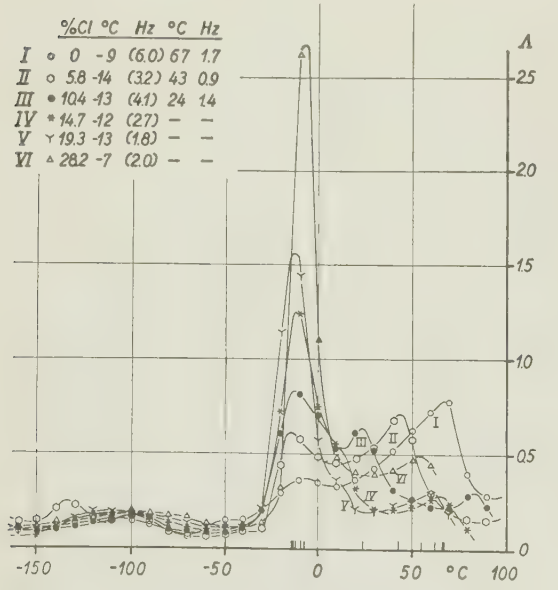


Abb. 15b. $\Lambda = f(t)$ von chlorierten Polyäthylenen (niedrige Chlorierungsstufen)

fungswerte aufgetragen. Im Meßergebnis zeichnen sich markant zwei Effekte ab. Die Umwandlungsbereiche des in diesem Falle zur Chlorierung verwendeten reinen Polyäthylens mit ihrer mittleren Temperatur bei ca. $-9°$ (6 Hz) und ca. $+67°$ (1,7 Hz)*) ändern schon bei geringem Cl-Einbau ihren Charakter. Der Flächeninhalt, den die Dämpfungskurve über der Temperaturachse in einem Umwandlungsbereich einschließt, und auch der jeweilige Abfall der Torsionsmodulwerte innerhalb eines solchen Bereiches hängen naturgemäß vom jeweiligen Anteil des molekularen Zustandes ab, dem der betreffende Umwandlungsbereich zugehört. Die Schärfe eines Dämpfungsmaximums und die Steilheit des zugehörigen Modulabfalles sind ein Maß für seine Einheitlichkeit.

Wir sehen, daß das beim obigen reinen Polyäthylen mit seiner mittleren Temperatur bei $+67°$ liegende Dämpfungsmaximum durch die Chlorierung mit 5,8% Cl (bei dem also 1 Cl Atom auf ca. 40 C-Atome kommt) um etwa $24°$ nach tieferen Temperaturen verschoben und in seiner Fläche kleiner wurde. Dieser Effekt kann offenbar nur mit der durch die Chlorierung beeinträchtigten „Phase" des Stoffes zusammenhängen. Es ist bekannt, daß in niedermolekularen Substanzen, die zur Kristallisation neigen, bereits geringe Anteile von Fremdatomen diese Ordnung stören und einen Abfall des Schmelzpunktes bewirken. Im vorliegenden Fall geht mit dem Rückgang der Fläche unter der Maximum-Kurve eine Verschiebung des amorph-kristallinen Verhältnisses zu Gunsten der amorphen Anteile Hand in Hand, gleichzeitig wird der kristalline Zusammenhalt schwächer. Der beim als Ausgangsprodukt verwendeten reinen Polyäthylen mit einer mittleren Temperatur bei $-9°$ (6 Hz) liegende Umwandlungsbereich tritt bei dem 5,8% Cl enthaltenden Produkt dagegen kräftiger in Erscheinung. Dies hängt augenscheinlich ebenfalls mit dem geänderten amorph-kristallinen Verhältnis zusammen. Es kann sich bei diesem Umwandlungsbereich nur um den Auftaubereich amorpher Anteile des Produktes handeln, während der durch die Chlorierung reduzierte den kristallinen Bezirken zuzuordnen sein dürfte. Die an den höher Cl-haltigen Produkten gefundenen Ergebnisse bestätigen die am Produkt der ersten Chlorierungsstufe gemachten Beobachtungen. Bei der nächsten Stufe, dem Polyäthylen mit 10,4% Chlor, bei dem auf ca. 22 C-Atome im Mittel ein Cl-Atom kommt, liegt der „kristalline"

*) Es wurde bereits in Abschnitt 1 erwähnt, daß verschiedene Polyäthylene unterschiedlicher Herstellungsart eine verschiedene Lage der Dämpfungsmaxima aufweisen können. Eine der Ursachen hierzu kann z. B. in einer verschiedenartigen Verzweigung der Moleküle liegen.

Umwandlungsbereich um weitere 20 ° tiefer, und der den amorphen Anteilen zugehörige ist in der Temperaturlage kaum verändert, jedoch noch wesentlich ausgeprägter, was eine weitere Verschiebung des amorph-kristallinen Verhältnisses zugunsten der amorphen Anteile und eine weitere Reduzierung der Festigkeit des kristallinen Zusammenhaltes bedeutet. Der den kristallinen Bereichen zugeordnete Umwandlungsbereich zeichnet sich beim Produkt mit 15 % Cl nur noch in einem unsymmetrischen Abfall der Dämpfungskurve der amorphen „Phase" ab und verschwindet bei den noch höher chlorierten Produkten (vgl. Abb. 12b) schließlich völlig. Mit steigendem Cl-Gehalt nehmen die $A = f(t)$- und $G = f(t)$-Kurven immer mehr den Charakter jener Kurven an, die an amorphen Stoffen gefunden wurden und die bereits in Abschnitt 4 behandelt wurden. Die Produkte mit einem Cl-Gehalt von mehr als 20 % unterscheiden sich in ihrem mechanischen Verhalten von unchloriertem Polyäthylen grundlegend. Es existiert hier im wesentlichen nur der amorphe Zustand.

Es wurde ebenfalls bereits erwähnt, daß bei Produkten mit höherem Cl-Gehalt eine deutliche Verschiebung des „amorphen Erweichungsbereiches" nach höheren Temperaturen mit steigendem Chlorgehalt erfolgt. Diese Tendenz setzt etwa mit dem Produkt ein, das 28 % Cl, also 1 Cl-Atom auf etwa 6 C-Atome besitzt. Offensichtlich sind im amorphen Bereich der niedrig chlorierten, noch partiell kristallinen Produkte zwei gegenläufige Tendenzen überlagert, eine, die den Erweichungsbereich nach niederen Temperaturen verschiebt, die im wesentlichen auf dem sterischen Auseinanderdrängen der Kettenteile durch die eingebauten großen Cl-Atome beruht (ein Effekt, der auch die Hauptursache der amorphen Struktur des Polyvinylchlorids und des sterischen Teiles seiner Kettensteifheit darstellt), und eine, die den Erweichungsbebereich nach höheren Temperaturen verschiebt, die auf der wachsenden Wirkung der Dipolkräfte beruht. Die eine, die Erweichungstemperatur erhöhende, gewinnt erst etwa von dem erwähnten Chlorgehalt an eindeutig die Oberhand, was für die Abschätzung der Reichweite der Dipolkräfte in der Kette selbst von Bedeutung ist. Die mittleren Temperaturen der Umwandlungsbereiche in Abhängigkeit vom Chlorgehalt zeigt Abb. 16. Die erste Wirkung zunehmender Chlorierung ist der steile Abfall

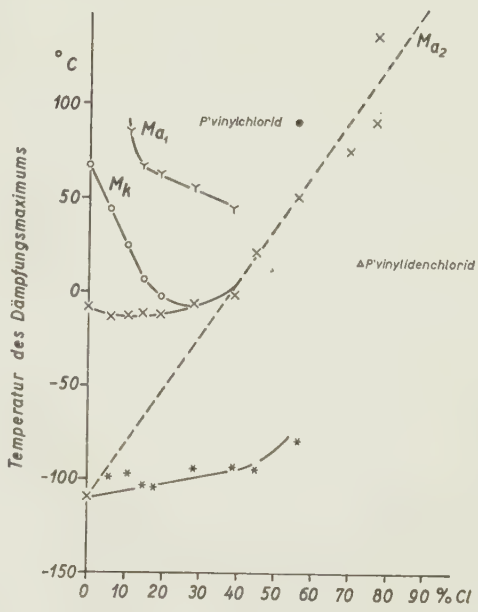


Abb. 16. Chloriertes Polyäthylen. Temperaturlage der Dämpfungsmaxima als Funktion des Chlorgehaltes

der mittleren Temperatur des Schmelzbereiches kristalliner Anteile (M_K). Diese Temperaturverschiebung läßt sich mit unserer Methode quantitativ bis zum Cl-Gehalt 10 % verfolgen, darüber hinaus nur qualitativ*). Die mittlere Erweichungstemperatur „amorpher" Anteile (Ma_2) wird bis zum Cl-Gehalt von 20 % verhältnismäßig wenig beeinflußt. Erst von diesem Cl-Gehalt an macht sich eine eindeutige Verschiebung bemerkbar. Die Kurve mündet von einem Gehalt von etwa 40 bis 45 % Cl an in einen linearen Verlauf. Nach Untersuchungen von M. Herbst lassen sich röntgenographisch an diesen chlorierten Polyäthylenen noch kristallin geordnete Bereiche bis zu einem Cl-Gehalt von 40 % nachweisen. Produkte mit mehr als 40 % Cl lassen von der ursprünglichen Polyäthylenstruktur nichts mehr erkennen und zeigen offenbar rein amorphen Charakter.

Es ist interessant, daß bei denjenigen chlorierten Polyäthylenen, bei denen das amorph-kristalline Verhältnis bereits stark zu Gunsten der amorphen Anteile verschoben ist, die also nur noch wenig Kristallines enthalten (die Produkte zwischen 10 und 40 % Chlor), und bei denen die endgültige Auflösung der Formbeständigkeit

*) Das Vorhandensein „verschmierter" Dispersionsgebiete bzw. Dämpfungsmaxima ist verhältnismäßig gut zu erkennen, jedoch ist die Temperaturlage des Maximums meist nur ungenau abzuschätzen.

unterhalb ca. 90° erfolgt, unmittelbar vor dieser Auflösung ein weiteres schwaches Dämpfungsmaximum auftritt, was zweifellos dieser endgültigen Auflösung zugeordnet werden muß. Wir haben in Abb. 16 die Temperaturlage dieses Maximums in der Kurve Ma_1 eingetragen. Ohne für den diesem Maximum zu Grunde liegenden Mechanismus eine endgültige Deutung zu geben, scheint es uns möglich, daß es mit der Auflösung eines schon durch die zahlreichen Verzweigungen begünstigten gummielastischen Zusammenhaltes etwas zu tun hat, bei dem die Quasivernetzungsstellen in den noch vorhandenen kristallinen Bereichen bestehen. Diese verschwinden ja, wie schon weiter oben ausgeführt wurde, oberhalb eines Chlorgehaltes von ungefähr 40 Prozent. M. Herbst konnte auch beim reinen unchlorierten Polyäthylen mit röntgenographischen Methoden Kristallite bis zu einer Temperatur von etwa +110° feststellen. Die Intensität der Kristallinterferenzen nimmt oberhalb der Temperatur des „kristallinen Dämpfungsmaximums" (z. B. +67°, Abb. 15b, I) zu Gunsten der für amorphe Substanzen charakteristischen Ringe mehr oder weniger gleichmäßig ab, bis die Kristallinterferenzen schließlich bei etwa +110° verschwinden. Kurz oberhalb dieser Temperatur verliert die Substanz den elastischen Zusammenhalt.

In Abb. 16 ist auch die mittlere Erweichungstemperatur des 56,7 % Cl enthaltenden Polyvinylchlorids und jene des 73,3 % Cl enthaltenden Polyvinylidenchlorids eingetragen. Die Temperatur des Polyvinylchlorids liegt höher und jene des Polyvinylidenchlorids tiefer als die entsprechende Erweichungstemperatur des chlorierten Polyäthylens mit gleicher Cl-Menge. Der Grund für diesen Sachverhalt liegt offenbar in der Verteilung der Cl-Atome entlang der Kohlenstoffkette. Beim Polyvinylchlorid sitzt 1 und beim Polyvinylidenchlorid sitzen 2 Cl-Atome an jedem zweiten C-Atom. Sicherlich ist es im letzteren Fall eine Folge der teilweisen „Kompensation der Dipole" am gleichen C-Atom, daß die mittlere Erweichungstemperatur des amorphen Polyvinylidenchlorids trotz doppelten Chlorgehalts gegenüber jener des Polyvinylchlorids um rund 75° C tiefer liegt. Da die Kurve der mittleren Erweichungstemperaturen des amorphen chlorierten Polyäthylens im Bereich der Chlorierungsstufen 55 und 75% zwischen derjenigen des Polyvinylchlorids und des Polyvinylidenchlorids hindurch läuft, dürfen wir schließen, daß in diesem Bereich auch CCl_2-Gruppen neben CHCl- und CH_2- (sowie natürlich CH und CH_3-) Gruppen auftreten, die teilweise die Dipolbindungen kompensieren und demzufolge zu niederen Erweichungstemperaturen als beim PVC führen. Daß diese mittlere Erweichungstemperatur näher bei jener des Polyvinylchlorids liegt, besagt, daß erwartungsgemäß in den chlorierten Polyäthylenen bei entsprechendem Cl-Gehalt CCl_2-Gruppen seltener sind als CHCl-Gruppen.

Extrapoliert man nun die lineare Beziehung bis zum Cl-Gehalt Null, bis zum unchlorierten Polyäthylen, so kommt man zu einer mittleren Erweichungstemperatur von ca. −110°. Wir erinnern uns, daß beim reinen Polyäthylen und auch bei den ersten Chlorierungsstufen (Abb. 6 und 15b) ungefähr bei dieser tiefen Temperatur die mittlere Temperatur des am tiefsten liegenden Umwandlungsbereiches gefunden wurde.

Der Einbau von wenigen Prozent Cl und die damit verbundene Änderung des Ordnungsgrades der kristallinen Bereiche und Verschiebung des amorph-kristallinen Verhältnisses beeinflußt zunächst die Temperaturlage dieses Umwandlungsbereiches nicht in einem über die möglichen Versuchsfehler hinausgehenden Maße. Dieses Ergebnis kann u. E. am besten dahingehend interpretiert werden, daß im partiell-kristallinen Stoff noch amorphe Anteile vorhanden sein müssen, die in der Beweglichkeit ihrer Moleküle wesentlich freier sind als jene „amorphen" Anteile, mit denen wir uns oben befaßten und die anteilmäßig überwiegen (11).

Nach den bekannten Modellvorstellungen über partiell-kristalline hochmolekulare Substanzen und über deren Mizellstruktur können wir uns vorstellen, daß ein Fadenmolekül sich durch mehrere nebeneinanderliegende, verschiedenen „Phasen" zugehörige Bereiche zieht. Teile des Fadenmoleküls gehören den kristallinen Bereichen an; andere Teile sind zwischen diesen kristallinen Bereichen ausgespannt und können sich infolge der vorgegebenen Lagen der kristallinen Bereiche zueinander, und infolge der Tatsache, daß ihre Enden bereits in den kristallinen Bereichen eingeklemmt sind, nicht parallel legen. Es entstehen dadurch „verspannt"-amorphe Bereiche. Während eines genügend langsamen Erstarrungsprozesses werden die Kristallite so lange wachsen, bis ihrem Wachstum die Verspan-

nung der dazwischen liegenden ungeordneten Molekülteile Einhalt gebietet*). Die Erweichungstemperatur solcher „verspannt" amorpher Bereiche muß naturgemäß höher sein als bei Bereichen, die durch Erstarrung freier, beweglicher Molekülteile entstanden sind, die z. B. aus nur einseitig in den Kristalliten eingeklemmten Kettenteilen bestehen oder aus anderen Ursachen nicht verspannten Bezirken zugehören.

Es muß also schon auf Grund des Vorhandenseins nicht verspannter und verschieden stark verspannter Kettenteile nebeneinander, also gewissermaßen eines „Verspannungsspektrums", ein verbreiternder Einfluß der Verspannung auf die Ausdehnung eines solchen Dispersionsgebietes längs der Temperaturachse wirksam sein. Die verspannten Anteile werden eine Ausdehnung nach höheren Temperaturen hin bewirken, und zwar umso mehr, je stärker die Kristallisationstendenz und damit die verspannenden Kräfte sind. Dabei wird bei starker Kristallisationstendenz die von dem entsprechenden Teil der Dämpfungskurve umschlossene Fläche eher kleiner als größer sein, da sie nur von dem Anteil der amorphen Bezirke abhängt, und der ist, wenn nicht besondere Verhältnisse vorliegen, bei großer Kristallisationstendenz meist klein.

Die gesamte Form der Dämpfungskurve wird also je nach Aussehen des „Verspannungsspektrums" regelmäßig oder auch unregelmäßig modifiziert sein.

Der verspannende Einfluß auf die Temperaturlage des zugehörigen Erweichungsbereiches wird sich umso weniger geltend machen können, je höher diese Temperaturlage an sich schon ist, je größer also die durch sterische Hinderung und polare Wirkungen bedingte „natürliche" Kettensteifigkeit ist und je stärker der gegenseitige intermolekulare Zusammenhalt der benachbarten Kettenteile durch Nebenvalenzkräfte ist. Er wird also einerseits bei steifen Ketten und polaren Stoffen geringer sein als bei beweglichen Ketten und unpolaren Substanzen. Andererseits wird er bei geringerer Kristallisationstendenz schwächer sein als bei starkem Kristallisationsvermögen.

Nach diesen Überlegungen wenden wir uns wieder den speziellen Verhältnissen beim Polyäthylen zu: Wir haben hier bewegliche Ketten, eine unpolare Substanz und eine beachtliche Kristallisationstendenz, die aber wegen der zahlreichen Verzweigungsstellen nicht so hohe kristallisierte Anteile erzeugt, wie dies bei einem Polyparaffin der Fall wäre. Die Verzweigungsstellen selbst und ihre unmittelbare Umgebung werden immer amorphe Bezirke darstellen, die meist unter der Verspannung der benachbarten kristallinen Bezirke stehen werden. Es wird also beim Polyäthylen längs der Hauptkette verspannte amorphe Bezirke geben, die einen beachtenswerten Prozentsatz der amorphen Anteile der Gesamtsubstanz ausmachen werden. Nach neueren amerikanischen Arbeiten (deren Kenntnis wir einer mündlichen Mitteilung von H. Mark verdanken) dürften zwischen zwei Verzweigungsstellen in der Regel nur verhältnismäßig kurze unverzweigte CH_2-Kettenstücke liegen, deren mittlere Länge wohl in der Größenordnung von 20 CH_2-Gruppen liegen dürfte. Diese unverzweigten Zwischenstücke können, soweit sie lang genug sind, kristallinen Bereichen angehören. Die Seitenketten sollen nach den gleichen Arbeiten zum größeren Teil sehr kurz sein, und zwar 5 C-Atome lang. Nur die wenigen längeren Seitenketten werden zu den kristallinen Bereichen beitragen, jedoch werden vermutlich die ganz kurzen Seitengruppen neben sonstigen Endgruppen den Hauptteil der durch die Seitenketten bewirkten Beiträge zur amorphen „Phase" ausmachen. Dabei ist wahrscheinlich, daß bei hohem Verzweigungsgrad die doch recht zahlreichen Endgruppen und ihre benachbarten Kettenteile unverspannte amorphe Bezirke bilden, deren Beweglichkeit recht hoch und deren Einfriertemperatur daher recht tief, sicherlich tiefer als beim Polybutadien, liegen wird und ähnlich derjenigen beweglicher, nicht verspannter CH_2-Kettenteile sein wird. Natürlich gibt es zwischen den geschilderten Arten amorpher Anteile alle Übergänge und Mischungen, die sich um die obigen Hauptanteile energetisch herumgruppieren werden. Weiter ist festzustellen, daß die in einen elementaren Kristallit eingebauten Kettenstücke meistens verhältnismäßig kurz sind.

*) Diese Verspannung ist sicherlich dafür verantwortlich, daß sich solche Produkte bei Temperaturen oberhalb des Auftaubereiches der entsprechenden Zusammenhaltsmechanismen, aber unterhalb der Auflösungstemperatur der kristallinen Anteile „zähfest" (G-Moduln um 10^9 dyn/cm^2) verhalten und nicht gummiartig, wie sie es bei geknäulten Kettenteilen in den amorphen Bezirken tun müßten.

Wir möchten auf Grund dieser Überlegungen folgenden Vorschlag für die Deutung der beiden Dispersionsgebiete zur Diskussion stellen: Das um −110° sich ausbreitende Gebiet stellt den Auftaubereich der im wesentlichen nicht verspannten und auch nicht verzweigten amorphen frei beweglichen Kettenteile, einschließlich vor allem der Kettenenden und der kurzen Seitenketten dar. Das um −5° sich ausbreitende Dispersionsgebiet ist den mehr oder weniger eingespannten amorphen Kettenteilen, vor allem der Hauptkette einschließlich der Verzweigungsstellen, zuzuordnen. Beide Gebiete liegen hinsichtlich ihrer mittleren Auftautemperaturen nicht unbeträchtlich weit auseinander, sie überschneiden sich in der Gegend von etwa −50° nur ganz wenig. Es mag also wohl sein, daß ein zusätzlicher sterischer Einfluß, etwa von vorhandenem Sauerstoff her, noch an der höheren Temperaturlage des −5° Gebietes mit beteiligt ist.

Überreiter und Orthmann (12) haben ausführlich das Nebeneinander von kristallinen und amorphen Bereichen beim Polyäthylen behandelt und die einschlägige Literatur besprochen. Sie kamen ebenfalls u. a. zu dem Schluß, daß die Molekülteile zwischen den kristallinen Bereichen gespannt und nicht frei beweglich sind, ein Resultat, das durch unseren Vorschlag zur Deutung der vorliegenden Torsionsversuche bestätigt wird. Es ist interessant, wie in Abb. 15a das Modulniveau oberhalb des Auftaubereiches der verspannt amorphen Bereiche (ca. + 10° bis + 40°) bei den niedrig chlorierten Polyäthylenen ein gutes Maß für die Verspannung und Kristallisationstendenz des Stoffes gibt.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß bei verschiedenartig hergestellten Polyäthylenen (die unter anderem z. B. hinsichtlich Molekulargewicht und hinsichtlich Verzweigungsgrad Unterschiede aufweisen) verschiedene Temperaturlagen des „kristallinen Maximums“ zwischen etwa + 45° und mindestens + 70° und solche des „verspannt amorphen“ zwischen ca. − 15° und − 5° festgestellt wurden. Bei den weniger verzweigten Produkten liegt dabei das „kristalline Maximum“ bei höheren Temperaturen. Im einzelnen werden diese Phänomene z.Zt. noch genauer untersucht, und es wird hierüber zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

Es sei weiter erwähnt, daß sich bei Versuchen am jeweils gleichen Produkt die Lage des „kristallinen“ Maximums z. B. von + 54° nach + 68° verschob, wenn das Produkt einmal unmittelbar nach dem Verpressen der Probe und das andere Mal nach einer mehr als einjährigen Lagerung bei + 20° (also ca. 25 −30° oberhalb der Temperatur des Dämpfungsmaximums der „verspannt amorphen“ Bereiche) gemessen wurde. Auch bei diesem letzteren Maximum trat eine entsprechende Änderung des Kurvenzuges auf und insbesondere eine Zunahme des Modulniveaus im Dispersionsgebiet der verspannt amorphen Bereiche. (Bei einigen Versuchen fanden wir auch Andeutungen eines weiteren Dispersionsgebietes mit dem Schwerpunkt zwischen − 5° und + 54° C.) Bei diesen „Alterungs“-versuchen fand offensichtlich eine langsame Nachkristallisation mit größerer Zusammenhaltsenergie statt. Bei der Kürze der meisten an die Verzweigungsstellen angrenzenden „kristallisierbaren“ Kettenteile scheint eine geringe Verlängerung dieser in die Kristallite eingebauten Kettenteile eine Erhöhung der Zusammenhaltsenergie der Kristallite zu bewirken.

Bevor die an den chlorierten Polyäthylenen entwickelte Vorstellung über die Natur der verschiedenen Erweichungsbereiche an weiteren partiell-kristallinen Hochmolekularen geprüft wird, sei darauf hingewiesen, daß wir bereits früher auf Grund von Torsionsversuchen an verschieden weichgemachter Nitrozellulose (vgl. die in Literatur (1) und (2) zitierten Arbeiten) zwei in den dort gezeigten Kurven auftretende und sich systematisch mit der Quellung verschiebende Maxima als dem kristallinen und amorphen Zustand zugehörig gedeutet haben. Diese Versuche werden unter den obigen Gesichtspunkten unter definierteren Versuchsbedingungen nochmals wiederholt, da sich durch neuere Experimente gezeigt hat, daß unter bestimmten Versuchsbedingungen sich zusätzliche Dispersionsgebiete abzeichnen, und daß bei solchen aus Lösung gewonnenen Proben die letzten schwer zu erfassenden Lösungsmittelreste einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Lage der Maxima ausüben.

Polyvinylidenchlorid und Vinylidenchlorid/Vinylchlorid-Copolymere

Eine weitere Möglichkeit des Einbaues kristallisationshemmender und den Zusammenhalt der Moleküle verändernder Strukturelemente in partiell-kristalline Hochpolymere bietet die Mischpolymerisa-

tion. Man kopolymerisiert zwei Komponenten, von denen eine als Polymerisat nur im amorphen, die andere hingegen im partiell-kristallinen Zustand vorliegt.

Von dieser Möglichkeit wurde Gebrauch gemacht, um die Natur der an partiell-kristallinem Polyvinylidenchlorid ermittelten Umwandlungsbereiche zu untersuchen. Als zweite Komponente wurde Vinylchlorid verwendet. Wir haben damit ein System, das sich aus denselben atomaren Bausteinen aufbaut wie das System der chlorierten Polyäthylene. Polyvinylidenchlorid kristallisiert bekanntlich infolge seines symmetrischen Baues verhältnismäßig leicht. Polyvinylchlorid hingegen zeigt praktisch keine Kristallisationstendenz. Die Mischpolymerisate Vinylidenchlorid/Vinylchlorid sind in jedem beliebigen Mengenverhältnis herstellbar und stellen daher ebenso wie die chlorierten Polyäthylene geeignete Untersuchungsobjekte dar, den Übergang vom partiell-kristallinen zum amorphen Produkt zu verfolgen. Die Proben dieser Mischpolymerisate verdanken wird K. Herrle.

Das am Polyvinylchlorid ermittelte Meßergebnis (Abb. 5) wurde schon besprochen. Die in Abhängigkeit von der Temperatur am Polyvinylidenchlorid ermittelten G-Modul- und Dämpfungswerte sind in Abb. 17 aufgetragen. Unterhalb $-20°$ ist der Stoff eingefroren. Oberhalb erweicht die Substanz sukzessiv in einem sehr breiten Temperaturbereich, der sich bis etwas über $+190°$ erstreckt. In diesem Gebiet zeichnen sich deutlich drei Bereiche ab, in denen der Temperaturgradient der Modulkurve jeweils größer als in den Zwischenbereichen ist, und in denen die Kurve der Dämpfung jeweils maximale Werte durchläuft. Die

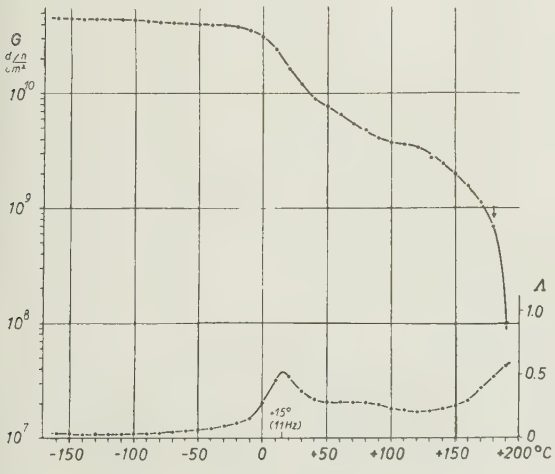


Abb. 17. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyvinylidenchlorid

mittleren Temperaturen der drei Umwandlungsbereiche liegen bei ca. $+15°$ (11 Hz), ca. $+80°$ (5,5 Hz) und $> +190°$ (0,8 Hz).

Bestimmte Mischpolymerisate Vinylidenchlorid/Vinylchlorid sind nun dadurch vor vielen anderen kristallisierfähigen Hochpolymeren besonders ausgezeichnet, daß sie je nach der Probenbehandlung präparativ sowohl im partiell kristallinen (durch langsames Abkühlen aus der Schmelze oder durch Tempern bei geeigneten Temperaturen) wie auch im völlig amorphen Zustand (durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze) hergestellt und der Untersuchung zugänglich gemacht werden können. Ein Beispiel dieser Art zeigt die Abb. 18, in der für ein Mischpolymerisat mit 70 Gew. Teilen Vinylidenchlorid und 30 Gew. Teilen Vinylchlorid die Modul- und Dämpfungswerte in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Probenvorbehandlungsbedingungen aufgetragen sind. Die Kurven I wurden an einer Probe ermittelt, die aus dem zähflüssigen Zustand auf etwa $-70°$ abgeschreckt wurde. Wie schon erwähnt, befindet sich Polyvinylchlorid unterhalb etwa $+70°$ und Polyvinylidenchlorid unterhalb etwa $-20°$ im eingefrorenen Zustand. Es ist daher auch zu erwarten, daß sich die Mischpolymerisate dieser Reihe unterhalb $-20°$ im eingefrorenen Zustand befinden und daß sie, sofern durch sehr rasches Abkühlen aus der Schmelze die Kristallisation verhindert werden konnte, bei dieser Temperatur lange Zeit im amorphen Zustand gehalten werden können.

Wie die Kurven für die abgeschreckte Probe I zeigen, handelt es sich dabei um ein amorphes Produkt. Unterhalb $-10°$ ist es eingefroren und besitzt zwischen etwa $0°$ und $+60°$ nur einen einheitlichen Erweichungsbereich mit einer mittleren Erweichungstemperatur bei $+29°$ (1,6 Hz). Die Modulwerte fallen in diesem Bereich um rund drei Zehnerpotenzen ab, wie wir dies von amorphen Stoffen her kennen. Oberhalb des Erweichungsbereiches zeigt die Substanz unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen Fließerscheinungen, ohne einen ausgesprochenen gummielastischen Zustandsbereich zu besitzen.

Wir vergleichen diesen Befund nun mit dem Ergebnis, das an der Probe II, einem Mischpolymerisat etwa gleichen Mischungsverhältnisses, jedoch aus einer anderen Charge mit offenbar etwas geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit aus dem zähflüssigen Zustand stammend, gefunden

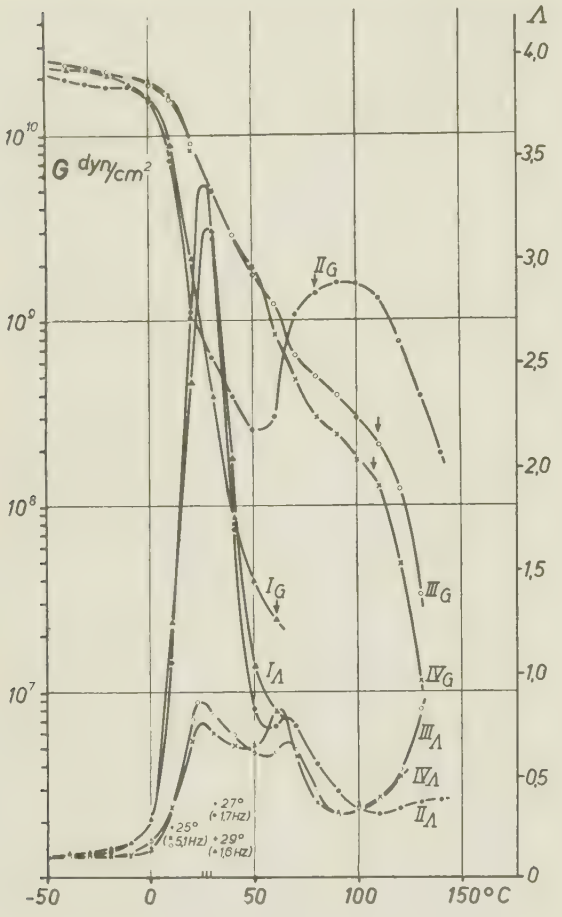


Abb. 18 G u. $\Lambda = f(t)$ von Mischpolymerisat

30 Gew.-teile Vinylchlorid
70 Gew.-teile Vinylidenchlorid
mit verschiedener Probenvorbehandlung

$I_{G,\Lambda}$ abgeschreckt aus dem zähflüssigen Zustand auf ca −70°C (ohne krist. Anteile)

$II_{G,\Lambda}$ abgeschreckt ähnlich I (Bildung kristalliner Anteile)

$III_{G,\Lambda}$ aus dem zähflüssigen Zustand sehr langsam abgekühlt (partiell kristallin)

$IV_{G,\Lambda}$ abgeschreckt wie I, dann 3 Stunden bei +70°C nachgetempert (partiell kristallin)

wurde. Diese Probe verhält sich unterhalb − 10° im eingefrorenen Bereich praktisch wie die oben besprochene. Auch im Beginn der Erweichung und in der Lage der mittleren Erweichungstemperatur zeigen beide Proben analoges Verhalten. Mit steigender Temperatur, ab etwa + 20°, fallen jedoch die Modul-Werte der Probe II flacher ab und steigen nach Durchlaufen eines Minimums bei etwa + 55° trotz steigender Temperatur wieder an. Bei etwa + 95° erreichen die Modulwerte wieder ein Niveau, das um nahezu eine Zehnerpotenz höher liegt als der Wert bei + 55°. Dieses Streben der Substanz nach einem Zustand mit höherem Modul kann nur mit einer nachträglichen Umwandlung von amorphen Teilen in kristalline Bereiche während des Versuches zusammenhängen. (Auf das Maximum der Dämpfungskurve in diesem Umwandlungsbereich kommen wir später zurück.) Ohne Zweifel ist der Temperaturgradient der Modulkurve und der Betrag, um den sich der Wert des Moduls ändert, in diesem Bereich im wesentlichen eine Funktion der Aufheizgeschwindigkeit. Während die Probe I mit nur amorphen Zusammenhaltsmechanismen bereits oberhalb + 60° auseinanderfließt, da für den weiteren Zusammenhalt die Verweilzeit zur Bildung genügender kristalliner Bereiche offenbar zu kurz war, besitzt Probe II nach der Umwandlung in partiell-kristallinen Zustand noch einen Zusammenhalt bis über + 130°.

Weitere Versuche wurden an einer 3 Std. bei +70° nachgetemperten Probe IV und an einer sehr langsam aus dem zähflüssigen Zustand abgekühlten Probe III desselben Mischungsverhältnisses, die aus der gleichen Versuchscharge wie Probe I stammen, angestellt. Die Herstellungsweisen der Probe IV und insbesondere der Probe III begünstigen die Bildung kristalliner Bereiche. Die an den Proben III und IV gemessenen Modul- und Dämpfungskurven zeigen im wesentlichen drei Umwandlungsbereiche mit mittleren Temperaturen bei + 25° (ca. 5 Hz); + 65° (ca. 2 Hz) und etwas > + 130°. Es handelt sich daher bei III und IV wie erwartet um von vornherein partiell kristallines Material. Es handelt sich sicherlich auch bei den Proben III und IV bei dem Bereich mit dem + 26°-Maximum um den Erweichungsbereich amorpher Anteile. Ein Einfluß der kristallinen Anteile auf die Temperaturlage dieses „amorphen" Erweichungsbereiches ist nicht zu erkennen. Dieser Befund bestätigt Versuche von Boyer und Spencer (13), die bei Mischpolymerisaten Vinylidenchlorid/Vinylchlorid mit 0 bis 65% kristallinem Anteil ebenfalls keinen Einfluß der geordneten Bereiche auf die Einfriertemperatur feststellen konnten. Da bei den partiellkristallinen Proben III und IV auch in dem Auftaubereich und darunter die Zusammenhaltsmechanismen der kristallinen Bereiche wirksam bleiben, ist die Ausprägung dieser „amorphen Maxima" erwartungsgemäß wesentlich weniger stark als bei jenen der Proben I und II. Beim reinen

Polyvinylidenchlorid liegt die mittlere Temperatur des ersten Erweichungsbereiches um etwa 10° tiefer. Ohne Zweifel kann auch dieser Erweichungsbereich nach obigen Ergebnissen amorphen Bereichen im reinen Polyvinylidenchlorid zugeordnet werden. [Wie bereits F. Würstlin (9) ausführte, ist die um rund 90° gegenüber Polyvinylchlorid tiefer liegende Einfriertemperatur des Polyvinylidenchlorids eine Folge der teilweisen Kompensation der beiden C-Cl-Dipole. Die schwächere Dipolbindung hat trotz gewisser sterischer Hinderung durch das zweite Chloratom eine Erniedrigung der Temperatur des amorphen Erweichungsbereiches zur Folge.]

Wesentlich stärker macht sich jedoch der Einfluß der zwischen die Vinylidenchlorid-Moleküle eingebauten Vinylchlorid-Moleküle auf den oberhalb +130° liegenden Umwandlungsbereich bemerkbar. (Bei den mit unserer Methode vorgegebenen Versuchsbedingungen konnte von diesem Bereich immer nur der Beginn erfaßt werden, da die Produkte bald entweder jeglichen Zusammenhalt verlieren oder eine chemische Veränderung erleiden (HCl-Abspaltung) und damit für die Untersuchung uninteressant werden).

Die mittlere Temperatur dieses Umwandlungsbereiches fanden wir beim Polyvinylidenchlorid bei etwas über +190°, beim vorliegenden Mischpolymerisat liegt sie also etwa 60° niedriger als beim reinen Polyvinylidenchlorid. Sicherlich liegt hier ein dem chlorierten Polyäthylen analoger Effekt vor, wie er in Abb. 16 diskutiert wurde. Der Einbau von Fremdatomen stört die Ordnung und bewirkt eine Verschiebung des Schmelzbereiches der kristallinen Anteile nach tieferen Temperaturen. Diese Anschauung wird darüber hinaus gesichert durch die Beobachtung, daß sich dieser Umwandlungsbereich nur bei langsam abgekühlten bzw. nachgetemperten Mischpolymerisat-Proben nachweisen läßt. Er ist nur jenen Proben eigen, die unmittelbar beim Abkühlen aus der Schmelze oder, falls zunächst amorph vorliegend, oberhalb des Erweichungsbereiches der amorphen „Phase" die Chance zum Kristallisieren hatten. Dieser rasche Abfall des Moduls beim „Schmelzen" der kristallinen Bereiche findet sich bei allen partiell kristallinen Stoffen, bei denen die Molekülteile durch stärkere Kräfte zusammengehalten werden und daher die Auflösung der Zusammenhalte erst bei entsprechend höheren Temperaturen erfolgt. Die Abhängigkeit der Temperaturlage dieses „Schmelzbereiches" der kristallinen Anteile von dem Mischungsverhältnis einer Mischpolymerisat-Reihe zeigt Kurve M_K in Abb. 19.

Für die Zuordnung des Kurventeils mit dem maximalen Dämpfungswert bei etwa +65° in den A-Kurven II, III und IV (Abb. 18), das beim reinen Polyvinylidenchlorid dem bei ca. +80° liegenden weniger ausgeprägten Maximum entspricht, sind folgende Versuchsergebnisse von Bedeutung: Ändert man das Komponentenverhältnis von Vinylidenchlorid und Vinylchlorid bei der

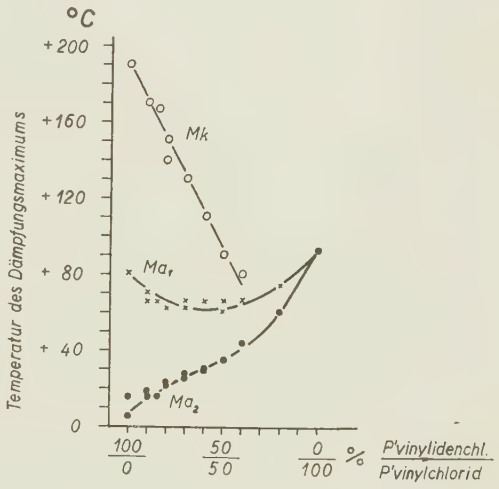


Abb. 19. Temperaturlagen der Dämpfungsmaxima einer Mischpolymerisatreihe Vinylidenchlorid/Vinylchlorid in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Gew.)
(M_k mittlere Temperatur des Schmelzbereiches der kristallinen Anteile.
M_{a1} mittlere Temperatur des Erweichungsbereiches verspannt-amorpher Anteile.
M_{a2} mittlere Temperatur des Erweichungsbereiches amorpher Anteile.)

Mischpolymerisation — wir haben Copolymere mit 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80% Vinylchlorid untersucht — so wird mit wachsendem Vinylchloridgehalt die Temperaturlage dieses Maximums nur um wenige Grade verschoben (bei 80% liegt es bei +74°, bei 10% bei ca. +70° und dazwischen sinkt es nicht unter 60°, vgl. Abb. 19, Kurve Ma_1). Es ist daher leicht zu identifizieren. Dabei wächst jedoch seine Höhe außerordentlich stark an bei gleichzeitigem Rückgang derjenigen des tiefer liegenden amorphen Maximums (Ma_2, Abb. 19), je mehr die Produkte sich dem rein

amorphen PVC nähern. Während noch bei langsam abgekühlten Produkten im Bereich zwischen 30% und 50% Vinylchlorid die Höhe dieses Maximums von gleicher Größenordnung ist wie das bei tieferer Temperatur liegende, ebenfalls „amorphe" (das beim reinen Polyvinylidenchlorid bei ca. + 15°, beim Mischpolymerisat mit 30% Vinylchlorid bei ca. + 25° liegt), übertrifft es dieses an Höhe bereits bei 60% Vinylchloridanteil. Bei 70% ist das tiefere, jetzt bei + 50° liegende, nur noch als kleiner, linksseitiger Trabant zu erkennen, und bei 80% ist nur noch das höhere Maximum bei + 74° vorhanden, die Kurve hat bereits das Aussehen derjenigen eines amorphen Stoffes angenommen. Nur noch an einer gewissen Breite und Unsymmetrie erkennt man noch eine Wirkung eines schwachen „verschmierten" zweiten Dispersionsgebietes. Da diese Maximumkurve so ganz offensichtlich in diejenige des amorphen PVC übergeht, muß sie also sicherlich auch amorphen Bezirken zugeordnet werden.

Da andererseits das tieferliegende Maximum (Ma_2, Abb. 19), wie erwähnt, bei abgeschreckten Mischpolymerisaten um ein Vielfaches verstärkt auftritt (dieser Effekt ist vor allem bei 20% und 30% Vinylchlorid stark und klingt gegen ca. 60% langsam ab), muß der zugehörige Kurvenzug ebenfalls amorphen Bezirken zugeordnet werden. Außerdem liegen die von Boyer (14) an derartigen Copolymerisaten gemessenen Einfriertemperaturen jeweils bei entsprechenden ca. 10—20° C tieferen Temperaturen. Auch diese Übereinstimmung bestätigt den amorphen Charakter dieser Dispersion. Man kann in Analogie zu den Ergebnissen an Polyäthylen das niedere als „rein amorph", das höhere als „verspannt amorph" deuten, da sich auch dort das Maximum des amorphen chlorierten Polyäthylens aus dem „verspannt amorphen" des partiell kristallinen Polyäthylens entwickelt (Ma_2 (×) Abb. 16). Es ist natürlich anzunehmen, daß sich bei dieser Deutung ein ganzer Verspannungsbereich zu beiden Seiten des Maximalwertes ausdehnt mit nach höheren Temperaturen zu wachsenden Verspannungen.

Aus Abb. 19 ist die bemerkenswerte Analogie im Falle dieser Deutung zum Polyäthylen und zu den chlorierten Polyäthylenen (Abb. 16) ersichtlich. Auch hier rückt (Kurve Ma_1, Abb. 19) das verspannten Anteilen zuzuordnende Maximum, ausgehend von der reinen partiell kristallinen Komponente (dort Polyäthylen, hier Polyvinylidenchlorid), zunächst mit wachsender Störkomponente (dort Chlor, hier Vinylchlorid) nach tieferen Temperaturen. Die Ursache hierzu liegt offenbar darin, daß mit der Störung der Kristallisation zunächst die Verspannung abnimmt, während die versteifende Wirkung des Dipolmoments der polaren Störkomponente bei dieser geringen Konzentration noch keinen nennenswerten Einfluß ausübt. Dieser wächst jedoch mit wachsender Konzentration der Störkomponente und damit der Dipole und dominiert — dort von ca. 30% Cl, hier von ca. 60% Vinylchlorid an. Gleichzeitig geht der Einfluß der Verspannung auf die Auftautemperatur immer mehr zurück, während der Einfluß der durch die Störelemente verursachten Kettenversteifung wächst. Es bestehen jedoch auch gewisse Unterschiede zwischen der Polyäthylen- und der Polyvinylidenchlorid-Reihe. Beim Polyäthylen liegen beide amorphe Maxima (× bzw. $_*$) weiter auseinander und nähern sich gegenseitig mit zunehmender Störkomponente nicht in dem Maße, wie dies bei Polyvinylidenchlorid bzw. seinen Copolymeren (Abb. 19, Kurven Ma_1 und Ma_2) der Fall ist, wo beide Dispersionen stets einen großen Überschneidungsbereich aufweisen. Ferner ist das Verhältnis der höchsten Dämpfungswerte und die Schärfe der zwei Maxima-Kurven vertauscht. Beim Polyvinylidenchlorid ist das bei niedrigerer Temperatur liegende das schärfere und höhere. Wir haben aber bereits gesehen, daß sich dieses Verhältnis bei den weniger kristallinen Copolymeren von etwa 50% Vinylchlorid an umkehrt und den gleichen Charakter annimmt wie beim Polyäthylen und den chlorierten Polyäthylenen. Hierbei ist wiederum festzustellen, daß das Verhältnis der kristallinen zu den amorphen Anteilen bei Polyäthylen durch die störenden Wirkungen der Verzweigungen nicht so groß ist wie beim Polyvinylidenchlorid*). (Ein weiterer Unterschied besteht darin, daß bei Vinylchlorid/Vinylidenchlorid nur das Dipolmoment der Störkomponente mit wachsendem Anteil stärker versteifend wirkt, der sterische Einfluß derselben aber umgekehrt wirkt, beim chlorierten Polyäthylen aber

*) Nach Boyer und Spencer (13) ist die Kristallinität des Polyvinylidenchlorids ca. 75%; die Angaben verschiedener Autoren über Polyäthylen weichen aus bekannten Gründen voneinander ab; als Anteil der kristallinen Bereiche schätzen wir bei den für unsere Untersuchungen verwendeten Proben Werte, die vermutlich nicht stark über 50—55% liegen.

beide Einflüsse, der sterisch hindernde und der polare, gleichsinnig versteifend wirken.) Man findet also die Regel, daß das bei niederer Temperatur liegende Maximum bei stärker kristallinen Substanzen das schärfere ist, während das bei höheren Temperaturen liegende eine flachere Kurvenform hat und sich über einen größeren Temperaturbereich ausdehnt. Bei Stoffen mit geringerer Kristallinität ist es umgekehrt. Dies bedeutet, daß bei stärker kristallinen Stoffen die nicht- oder wenig-verspannten Bereiche einheitlichere Auftautemperaturen zeigen, die stärker verspannten ihren Zusammenhalt jedoch über einen breiteren Temperaturbereich verteilt auflösen. Bei den schwächer kristallinen, die naturgemäß größere amorphe Bezirke besitzen, ist es umgekehrt. Dies entspricht durchaus unseren obigen bei der Deutung der entsprechenden Erscheinungen am Polyäthylen und dessen Chlorierungsprodukten angestellten Überlegungen. Es mag dies hier lediglich als Tatsache festgehalten werden, jedoch geben die später kurz behandelten Ergebnisse an Polyacrylnitril eine Bestätigung dieser Regel.

Das Polyäthylen mag nun insofern eine Ausnahmestellung einnehmen, als zwar an den Verzweigungsstellen keine Kristallisation möglich ist und dadurch auch der kristalline Gesamtanteil verhältnismäßig gering bleibt, daß aber trotzdem in den nicht verzweigten Kettenteilen auf Grund der großen Kettenbeweglichkeit die Kristallisierfähigkeit und auch die Verspannbarkeit verhältnismäßig gut ist.

Vermutlich wird auch die Neigung zum Nachkristallisieren damit in Zusammenhang stehen. Zur weiteren Klärung dieser Fragen dürfte die Untersuchung von unverzweigten und definiert verzweigten Polyparaffinen einen Beitrag liefern. Wenn auch die Verspannung im wesentlichen eine Wechselbeziehung zwischen Kettensteifheit und Kristallisationstendenz sein wird, so spielen sicherlich noch andere Faktoren, wie Regelmäßigkeit der Atomanordnung in der Kette, Reichweite der Zusammenhaltskräfte, Größe der kristallinen Bereiche, verschiedene Kettenlänge und Verzweigungsgrad eine Rolle, so daß z. B. der verschieden große Abstand zwischen den beiden „amorphen" Maximis bei verschiedenen Substanzen, sofern wir sie richtig zugeordnet haben, und überhaupt die verschiedene Kurvenform in diesem Bereich, nicht als unlösbares Problem erscheint.

Polyvinylfluorid, Polytrifluormonochloräthylen

Es seien nun anschließend kurz die Meßergebnisse diskutiert, die wir an Polyvinylfluorid und Polytrifluormonochloräthylen ermittelt haben.

Die G- und Λ-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden Substanzen zeigt Abb. 20. Aus den Kurven geht hervor, daß auch diese Produkte partiell kristallin sind. Polyvinylfluorid (Kurve $\mathrm{II}_{G,\Lambda}$) besitzt drei Umwandlungsbereiche, von denen mit unserer Methode der bei hohen Temperaturen liegende nur am Beginn erfaßt werden konnte. Vermutlich charakterisiert dieser Bereich wieder das Aufschmelzen kristalliner Anteile. Die mittlere Temperatur dieses Schmelzbereiches liegt schätzungsweise bei + 190° bis + 200°. Der Verlauf der G-Modul und Dämpfungskurven unterhalb dieses Bereiches und das relativ niederliegende Niveau des Moduls kurz vor Beginn des Schmelzbereiches ($\sim 7 \cdot 10^7$ dyn/cm²) deutet an, daß das Volumenverhältnis der amorphen zu den kristallinen Anteilen im Vergleich zu den bisher diskutierten partiell-kristallinen reinen Hochpolymeren hier stark zu Gunsten der amorphen Anteile verschoben ist. Die Kristallisationstendenz ist gering.

Offenbar verdankt Polyvinylfluorid seine Kristallisationstendenz seiner noch relativ hohen Symmetrie, die infolge der räumlich kleinen F-Atome noch gewahrt ist, während beim Polyvinylchlorid die räumlich größeren Cl-Atome diese Tendenz stärker stören. Für die relativ hohe Temperaturlage der mittleren Schmelzbereiche der kristallinen Anteile im Vergleich zum Polyäthylen wird ausschlaggebend sein, daß hier neben den Dispersionskräften auch Dipolkräfte am intermolekularen Zusammenhalt beteiligt sind. Die an Polytrifluormonochloräthylen ermittelten G- und Λ-Kurven (Abb. 20, Kurven $\mathrm{I}_{G,\Lambda}$) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie beim Polyvinylfluorid mit einer mehr oder weniger starken Verschiebung der Umwandlungsbereiche nach höheren Temperaturen. Auch hier deutet das Meßergebnis auf das Vorhandensein kristalliner Bereiche hin, deren mittlere Schmelztemperatur bei etwa + 200° liegt. Infolge der im Vergleich zu H-Atomen etwas größeren F-Atome kann hier offenbar die kristallisationshemmende Wirkung des Cl-Atoms nicht wie beim Polyvinylchlorid die Oberhand gewinnen. Nach den früher angestell-

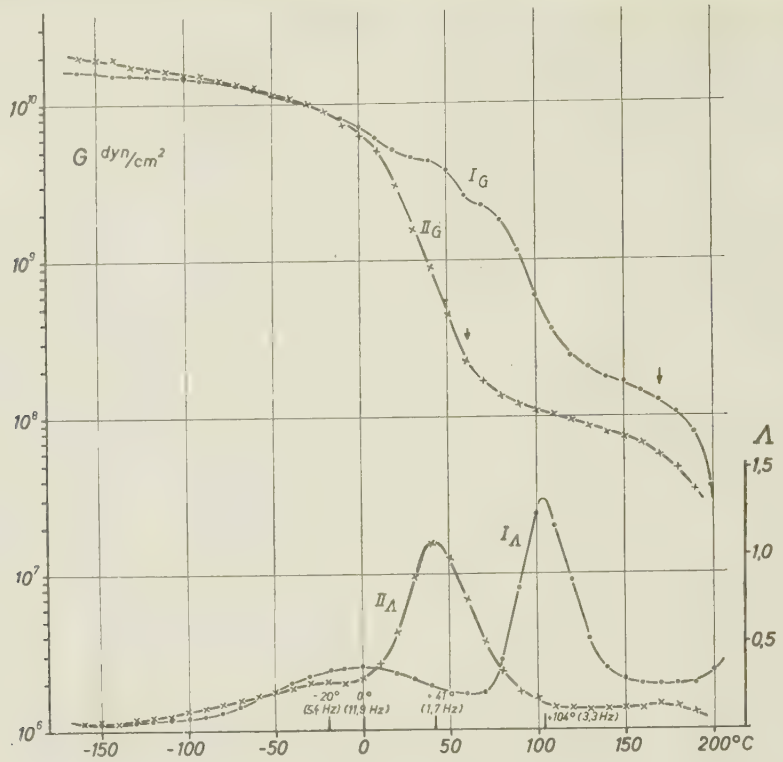


Abb. 20. G u. $\Lambda = f(t)$ von $I_{G,\Lambda}$: Polytrifluormonochloräthylen, $II_{G,\Lambda}$: Polyvinylfluorid

ten Überlegungen dürften bei diesen beiden Produkten mit verhältnismäßig starken polaren Zusammenhaltskräften und kettenversteifenden Wirkungen, zu denen vor allem beim Produkt I die sterische Behinderung der Kettenbeweglichkeit hinzukommt, die Verspannung keinen besonders großen Einfluß auf die Temperaturlage des Auftaubereiches der amorphen Anteile haben. Ein Vergleich der Struktur mit Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid legt es nahe, beim Polyvinylfluorid den Dispersionsbereich um + 41° (1,7 Hz) und beim Polymonochlortrifluoräthylen denjenigen um + 104° (3,3 Hz) den amorphen Bereichen zuzuordnen. Der starke Modulabfall und die für partiell kristalline Substanzen große von den Maximum-Kurven überdeckte Fläche in diesem Gebiet, sprechen für verhältnismäßig geringe Kristallisation und hohen Anteil der amorphen Bezirke. Die etwas unsymmetrische Verbreiterung der Dämpfungsmaxima, insbesondere nach höheren Temperaturen zu, mag auf einer gewissen Mitwirkung der Verspannung beruhen.

Über die Deutung der Dispersionsgebiete bei I um 0° und bei II um − 20° können wir noch keine Aussagen machen, da das zur Verfügung stehende Material (II) zu weiteren Versuchsvariationen nicht ausreichte. Es mag sein, daß sie aus mehreren Teilgebieten bestehen und z. T. mit dem ebenfalls noch nicht gedeuteten secundären Maximum bei Polyvinylchlorid um − 30° in Beziehung stehen. Auch ein Vergleich mit den Kurven an Tetrafluoräthylen (vgl. Tabelle) brachte noch keine Aufklärung.

Polyacrylnitril

Die in Abhängigkeit von der Temperatur am Polyacrylnitril gefundenen G- und Λ-Werte sind in der Abb. 21 aufgetragen. Das Ergebnis besagt, daß es sich auch bei diesem Produkt um einen partiell-kristallinen

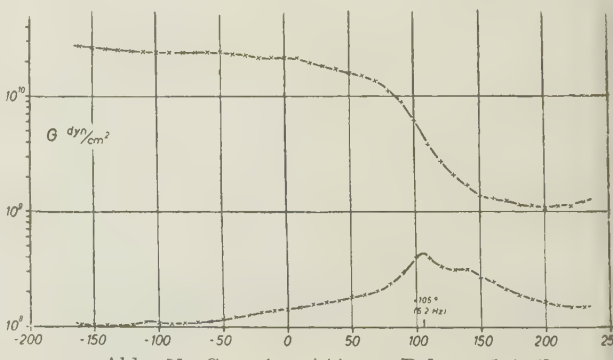


Abb. 21. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyacrylnitril

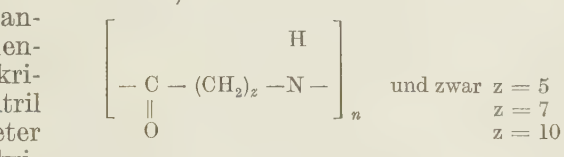
Stoff handelt. In den Erweichungsbereichen der amorphen Anteile fallen dieModulwerte um eine Zehnerpotenz ab, was andeutet, daß hier, wie bei dem Polyvinylidenchlorid, hohe Anteile der Substanz in kristalliner Ordnung vorliegen. Polyacrylnitril ist bekanntlich ein klassischer Vertreter jener Hochmolekularen, in denen die kristallinen Anteile durch Gruppen besonders hohen Dipolmomentes besonders stark zusammengehalten werden. Wir vermuten, daß es sich bei dem mit seiner mittleren Temperatur bei + 105° (5 Hz) liegenden Erweichungsbereich um den Hauptanteil der amorphen Bezirke der Substanz handelt, während jener der verspannt amorphen Bezirke dann kurz oberhalb dieses Bereiches mit einer mittleren Temperatur bei etwa + 140° (4,4 Hz) seinen Schwerpunkt hat. Dies steht wiederum auch bezüglich der Intensität der Dämpfungsmaxima in Übereinstimmung mit der bei Vinylidenchlorid und seinen Copolymeren entwickelten Regel für Stoffe mit hohem kristallinen Anteil. Reduziert man diesen durch geringe Weichmachung mit z. B. 20% Methylpyrrolidon, so tritt sofort eine Verschiebung des Intensitätsverhältnisses zu Gunsten des bei höherer Temperatur gelegenen Dämpfungsmaximums ein. Außerdem scheint sich bei tieferen Temperaturen ein offenbar relativ breiter sekundärer Erweichungsbereich auszudehnen, der vermutlich aus mehreren „verschmierten" Dispersionsgebieten zusammengesetzt ist, über deren Zuordnung wir noch keine eindeutigen Angaben machen können.

Auch die an einer Mischpolymerisatreihe Acrylnitril/Acrylsäuremethylester ermittelten Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß es sich bei dem Erweichungsbereich mit dem Schwerpunkt bei + 140° um jenen der verspannten amorphen Anteile handelt. Ein Schmelzbereich, der sicher oberhalb + 210° liegen würde, konnte durch unsere Versuche nicht festgestellt werden, da die Veränderung der Substanz durch chemische Einflüsse bereits vorher beginnt.

Polyamide

Aus der Zahl der untersuchten Polyamide wollen wir folgende Reihen herausgreifen:

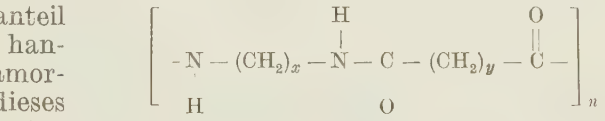
1. Polykondensate aus Aminocarbonsäuren*)



und zwar z = 5
z = 7
z = 10

Die Ergebnisse A und $G = f(t)$ sind in Abb. 22 wiedergegeben.

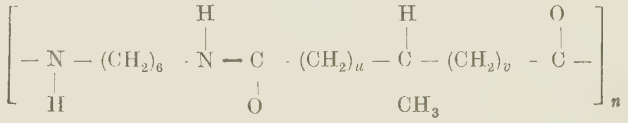
2. Polykondensate aus Dicarbonsäuren*) und Hexamethylendiamin



x = 6 y = 4 y = 5
y = 6
y = 8
y = 10

Ergebnisse Abb. 23

3. Polykondensat aus methylpimelinsaurem Hexamethylendiamin*)



u + v = 4. Ergebnisse Abb. 24.

Vergleicht man die in den drei Abbildungen wiedergegebenen Resultate, so stellt man fest, daß alle Kurven typische Merkmale partiell kristalliner Hochpolymerer aufweisen.

Alle Produkte zeigen zwei flache Dispersionsgebiete im Temperaturgebiet um ca. — 120° und um ca. — 50°.

Ferner liegt für alle Produkte ein besonders ausgeprägtes Dispersionsgebiet im Bereich um + 50°, das je nach dem speziellen Produkt nach Stärke und Form sehr verschieden ist. Schließlich beginnt am Ende der Kurven im Bereich um + 200° jeweils ein Dispersionsgebiet, von dem in unseren Versuchen nur der Anfang erfaßt werden kann, und dessen Temperaturlage

*) Die untersuchten Polyamidproben wurden uns in dankenswerter Weise von H. Ufer und von E. Schwartz zur Verfügung gestellt. Alle Proben befanden sich bei der Untersuchung in praktisch wasserfreiem Zustand. Bei Messungen an wasserhaltigen Proben können erhebliche Abweichungen von den angeführten Versuchsergebnissen auftreten, da Wasser als „Weichmacher" wirkt.

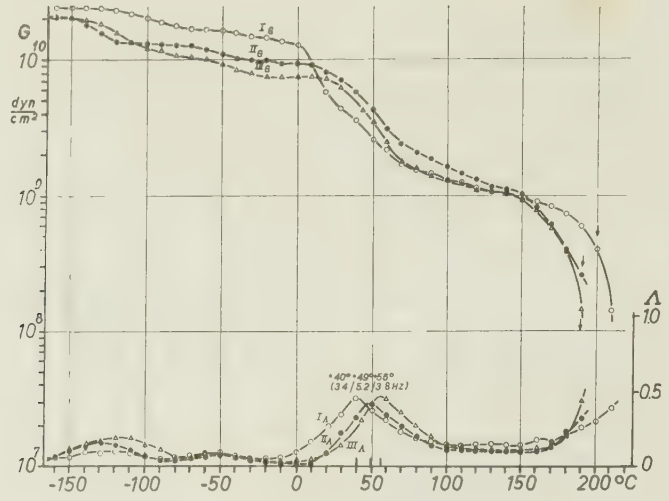


Abb. 22 G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyamiden aus Aminocarbonsäuren
$I_{G,\Lambda}$ Polycaprolactam ($z = 5$)
$II_{G,\Lambda}$ Polycapryllactam ($z = 7$)
$III_{G,\Lambda}$ Polyaminoundecansäure ($z = 10$)

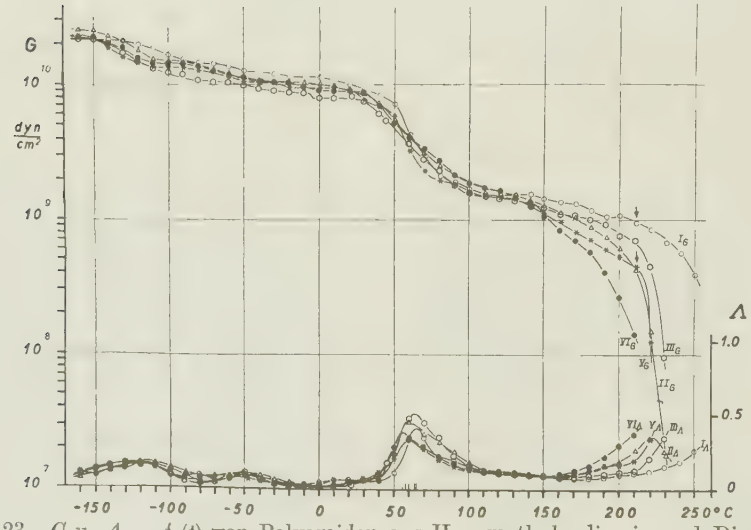


Abb. 23. G u. $\Lambda = f(t)$ von Polyamiden aus Hexamethylendiamin und Dicarbonsäuren ($x = 6$) ○ I $y = 4$ * V $y = 8$ △ II $y = 5$ ⬡ III $y = 6$ • VI $y = 10$

offensichtlich für jedes Produkt verschieden und charakteristisch ist.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen müssen wir das letztere Gebiet dem Schmelzvorgang der kristallinen Bezirke zuordnen. Betrachten wir die Temperaturlage der Schmelzbereiche genauer, so liegt bei den Polyaminocarbonsäuren und bei den Polydikarbonsäurediamiden jeweils für sich der Schmelzbereich bei umso höheren Temperaturen je größer die Amidgruppen-Konzentration in der Kette ist. Hierbei bilden in der letzteren Reihe die geradzahligen und ungeradzahligen y jeweils ebenfalls eine Serie für sich. Die einzelnen Serien bzw. Reihen unterscheiden sich wegen der verschiedenen Symmetrie in der Anordnung der Amidgruppen. Offensichtlich bestimmt die Summe der polaren Zusammenhaltskräfte die Temperaturlage der Schmelzbereiche. Die im einzelnen aus der am Schluß beigefügten Tabelle zu entnehmenden Werte stimmen befriedigend mit den aus der Literatur bekannten (9), nach anderen Methoden bestimmten, überein.

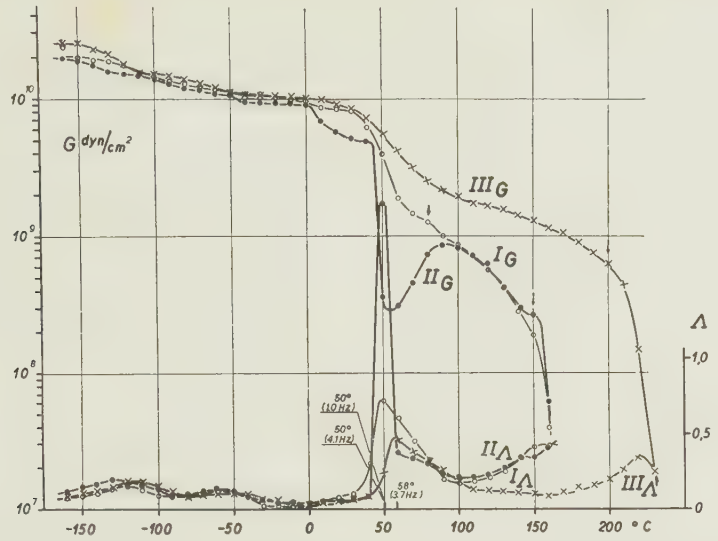


Abb. 24. Beeinflussung der Kristallisation von Polyamiden; G u. $\Lambda = f(t)$ von
I Polymethyl-pimelinsaurem Hexamethylendiamin 2 Stunden bei 90°C nachgetempert
II wie I, aber aus der Schmelze rasch abgekühlt
III Polypimelinsaurem Hexamethylendiamin ($x = 6$; $y = 5$)

Betrachten wir nun das bei tiefsten Temperaturen liegende Dispersionsgebiet, so ist zu vermuten, daß es der Auflösung amorpher Zusammenhaltsmechanismen zuzuordnen ist. Dabei fällt auf, daß es nahezu im gleichen Temperaturbereich auftritt wie der tiefste Dispersionsbereich beim Polyäthylen. Bei den Polyamiden der Abb. 22, bei denen die einfachste Kettenstruktur vorliegt, scheint das Dämpfungsmaximum umso ausgeprägter zu sein, je länger die zusammenhängenden CH_2-Gruppenbereiche in den Polyamidketten sind. Dieser Sachverhalt legt es nahe, das Dispersionsgebiet mit dem Schwerpunkt um $-120°$ amorphen CH_2-Kettenbereichen zuzuordnen.

Da es ohne Zweifel bei den Polyamiden auch amorphe Bereiche geben muß, die durch die Anwesenheit der Amidgruppen in ihrer Beweglichkeit behindert sind, könnte man zunächst versucht sein, die bei nächst höheren Temperaturen (im Bereich um $-50°$) auftretende Dispersion derartigen Bereichen zuzuordnen. Eine solche, immer noch sehr niedrige Temperaturlage haben wir jedoch bisher nur bei amorphen Stoffen wie Polyisobutylen oder Polyisopren kennengelernt, also bei sterisch etwas, aber nicht sehr stark behinderten Ketten; nicht aber bei solchen, in denen eine Dipolassoziation voll zur Wirkung kommt, wie z. B. bei Polyvinylchlorid. Nun sind die Dipole der Amidgruppen verhältnismäßig stark, stehen aber doch in nicht unerheblich weiteren Abständen als z.B. beim PVC. Außerdem ist kein systematischer Gang der Temperaturlage dieser Dispersion mit der Amidgruppenkonzentration festzustellen. Aus diesen Gründen möchten wir noch keinen Deutungsvorschlag für dieses Dispersionsgebiet machen, ob es nun dem Erweichen etwas sterisch behinderter, kettenständiger Molekülteile oder aber, — wofür auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht — der „endständigen" amorphen Anteile des Polyamids zuzuschreiben ist.

Besonders charakteristisch für die vorliegenden Polyamide ist der verhältnismäßig gut ausgeprägte Dispersionsbereich, der sich zwischen etwa 0 und $+100°$ erstreckt, und der bei allen untersuchten einfachen Polyamiden anscheinend ähnlichen Mechanismen zuzuschreiben sein dürfte. Um seinen grundsätzlichen Charakter zu ermitteln, wurde in einem Fall, nämlich beim pimelinsauren Hexamethylendiamin die Konstitution geändert mit dem Ziel, ein Produkt mit verringerter Kristallisationstendenz zu erhalten. Und zwar wurde das pimelinsaure Hexamethylendiamin an der CH_2-Kette methyliert, entsprechend der obigen Formel. Wie Abb. 24, Kurve I und III zeigen, hat sich durch diese Methylierung die Intensität des Dispersionsgebietes um $+50°$ erheblich verstärkt, so daß wir mit Gewißheit annehmen können, daß es amorphen Molekülbezirken zuzuordnen ist. (Auch der Schmelzbereich ist bei dem methylierten Produkt infolge der kristalli-

sationshemmenden Wirkung der eingebauten Methylgruppen stark nach niederen Temperaturen verschoben (vgl. die unter (3) und (4) zitierten Arbeiten des einen von uns.) Außerdem hat sich das Dämpfungsmaximum bei + 58° (3,7 Hz) durch die Methylierung nach + 50° (4,1 Hz) verschoben. Es liegt nun nahe, dieses Gebiet als Erweichungsbereich des Hauptbestandteiles der normalen amorphen Anteile anzusehen, in denen auch die sterischen und Dipoleinflüsse wirksam sind. Es wird bei seiner verhältnismäßig großen Breite ein erhebliches Spektrum verschieden starker Verspannungen enthalten, wie dies wohl dem Charakter der Polyamide entsprechen dürfte. Auch die Tatsache, daß die Schwerpunkte dieser Erweichungsbereiche bei den Polyaminocarbonsäuren (Abb. 22) für z = 5 bei + 40° (3,4 Hz), für z = 7 bei + 49° (5,2 Hz) und für z = 10 bei + 56° (3,8 Hz) liegen und somit mit wachsender zusammenhängender CH_2-Teilkettenlänge nach höheren Temperaturen wandern, kann nicht mit dem Verhalten unverspannter amorpher Bereiche in Einklang gebracht werden. Wir haben dagegen schon beim Polyäthylen von der Annahme Gebrauch gemacht, daß sich CH_2-Ketten infolge ihrer großen Beweglichkeit besonders gut verspannen lassen, steifere Ketten jedoch weniger. Da die Konzentration der versteifend wirkenden Amidgruppen mit steigender mittlerer Temperatur des Dispersionsgebietes für die einzelnen genannten Produkte abnimmt, würde auch diese Überlegung zu Gunsten einer Deutung als verspannt amorphen Bereichen zugehörig sprechen. Allerdings ergibt sich nun bei Heranziehung eines anderen Ergebnisses am methylierten pimelinsauren Hexamethylendiamin bei dieser Deutung eine gewisse Schwierigkeit. Es gelingt bei diesem Produkt verhältnismäßig leicht, durch genügend schnelles Abkühlen aus der Schmelze die verbliebene Kristallisationstendenz mindestens zum großen Teil auszuschalten, so daß ein überwiegend amorphes Produkt entsteht. (Die entsprechende Modulkurve II in Abb. 24 hat einen analogen Verlauf wie bei dem abgeschreckten Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Mischpolymerisat in Abb. 18.) Es zeigt sich aber, daß dabei, im Gegensatz zu unseren Erfahrungen bei den Vinylidenchlorid/Vinylchlorid-Mischpolymerisaten, hier in der Dämpfungskurve dieses, nach obiger Interpretation den verspannt amorphen Bereichen zugeordnete Maximum erheblich verstärkt wird, während dort sich die Verstärkung durch Abschrecken im „nicht verspannten" Teil der Dämpfungskurve zeigt, wie dies auch sinnvoll ist. Diese Schwierigkeit wird jedoch durch folgende Überlegungen aufgeklärt: Hier werden die bei tiefen Temperaturen (— 120 und — 50°) liegenden Maxima nur durch einen kleineren Teil der amorphen Bezirke, z. B. solchen, die Kettenenden zuzuordnen sind oder solchen, bei denen die Kettenbeweglichkeit nur durch geringe sterische Einflüsse beeinträchtigt ist, verursacht. Es besteht dann die Möglichkeit, daß das sehr breite hier vorliegende Maximum in seinem nach tieferen Temperaturen zu liegenden Teil auch durch amorphe, nichtverspannte Kettenabschnitte mit verursacht ist, und zwar durch solche, die, obwohl sie an beiden Enden in kristalline Bereiche einmünden, doch nicht verspannt sind. (In diesen Bezirken sind vermutlich auch die Dipolkräfte an der höheren Lage der Auftautemperaturen mitbeteiligt.) Tatsächlich liegt auch in Abb. 24 die Verstärkung dieses amorphen Maximums durch „Abschreckung" (Kurve II) an der linken Seite des Dispersionsgebietes, wo gleichfalls auch sein normaler Maximalwert liegt. Das Dämpfungsmaximum der Kurven Abb. 22 liegt jedoch bereits bei Temperaturen, bei denen die Verspannung im wesentlichen die Auftautemperatur bestimmt.

Es handelt sich beim polypimelinsauren Hexamethylendiamin ja um ein Produkt, das CH_2-Kettenabschnitte von zweierlei zusammenhängender Länge enthält, was, wie wir bald sehen werden, anscheinend ursächlich mit der Unsymmetrie des obigen Maximums zusammenhängt. Es müßte gleichzeitig bedeuten, daß bei solchen, verschieden lange CH_2-Kettenabschnitte enthaltenden Polyamiden das Verspannungsspektrum mehr oder weniger nach der schwächer verspannten Seite hin unsymmetrisch verschoben ist. Bei solchen Produkten ist im kürzeren CH_2-Kettenabschnitt die Beweglichkeit durch die Wirksamkeit der Dipole reduziert, im längeren jedoch nicht. Aber der längere CH_2-Kettenabschnitt ist stärker verspannbar.

Wenn wir nun im einzelnen die Dämpfungskurven der Abb. 23 im Hinblick auf die Symmetrie dieses Maximums genauer betrachten, so stellen wir fest, daß bei dem Produkt $y = 10$ (bei dem also bereits ein

großer Unterschied in der wirksamen*) Länge (x bzw. y) der CH_2-Kettenteile im Dikarbonsäure- bzw. Diamin-Teil der Ketten besteht), die Unsymmetrie der Dämpfungskurve am größten, und auch das Maximum am weitesten nach niederen Temperaturen verschoben ist (+ 56 °, 3,8 Hz). Die Kurven werden dann (wenn man das ungerade $y = 5$ nicht mit einbezieht), immer symmetrischer, je kleiner y wird. Auch rückt das Maximum immer mehr nach höheren Temperaturen;

y =	10	8	6	4	5
T_{max}° =	+ 56	+ 60	+ 64	+ 65	+ 58
F (Hz) =	3,8	4,0	3,1	3,4	3,7

Der Unterschied in der Temperaturlage des Maximums verschwindet offenbar, wenn x und y in gleicher Größenordnung liegen. Trotzdem bleiben die Kurven deutlich unsymmetrisch mit einem langsameren Abfall nach höheren Temperaturen, wo die für die größeren Verspannungen verantwortlichen Bezirke der Dispersionsgebiete liegen. Die Kurve des polyadipinsauren Hexamethylendiamins deutet in diesem Abfall nach höheren Temperaturen hin schon einigermaßen sichtbar ein flaches zweites Dispersionsgebiet an. Dies spricht wiederum sehr für unsere obige Annahme, daß der linke Teil der Dämpfungskurve den unverspannten Molekülbezirken zuzuordnen ist, der rechte den verspannten, wobei natürlich ein kontinuierlicher Übergang der Verspannungsgrade vorausgesetzt wird. Es ist anzunehmen, daß über CH_2-Kettenteile bis zu ca. 6 Glieder hinweg die Dipole einen kettenversteifenden Einfluß ausüben. Bei diesen Kettenteilen hat die Verspannung keinen dominierenden Einfluß auf die Beweglichkeit. Bei längeren, weniger dipolversteiften CH_2-Kettenteilen wird jedoch die Kettenbeweglichkeit vorwiegend durch die Verspannung bedingt. Daß hier (Abb. 23) die Temperaturlage der Dämpfungsmaxima den entgegengesetzten Gang mit y zeigt wie bei den Polyaminokarbonsäuren mit z (Abb. 22), ist ebenfalls in Einklang mit unserer Deutung. Dort (Abb. 22) tauen bei der Temperatur des Dämpfungsmaximums bei $z = 7$ und $z = 10$ bereits stärker verspannte Teile auf, bei denen die größere Beweglichkeit stärkere Verspannung bedingt und damit höhere Temperaturlage der Umwandlung. Hier (Abb. 23) sind die Verspannungen bei der Temperatur des Maximums der Kurve noch gering und die sterische und polare Hinderung der Kettenbeweglichkeit bedingt bevorzugt die Lage der Umwandlungstemperatur.

Daß nun die Polyamide mit ungeraden y eine größere Unsymmetrie der Dämpfungskurven zeigen als die geraden, erscheint verständlich wieder aus den bekannten Vorstellungen über die Unterschiede im Kettenaufbau, besonders bezüglich der Lage der C = O und N — H Gruppen gegeneinander, und der damit verknüpften geringeren Wirksamkeit eines Teils der polaren Gruppen.

Der Kristallisationsvorgang verläuft bei den meisten Polyamiden nicht besonders schnell (wie dies auch in verstärktem Maße von vielen Polyestern bekannt ist (15)). Daher sind auch Polyamide, oder aus ihnen gefertigte Artikel, wenn sie zur Formgebung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzbereiches erhitzt und anschließend auf normale Weise abgekühlt wurden, in der Regel nicht im Kristallisationsgleichgewicht, sondern mehr oder weniger unterkühlt. Sie enthalten daher mehr amorphe Anteile als diesem Gleichgewicht entspricht. Man muß diese Produkte nachträglich bei oberhalb ca. 80° (aber unterhalb des Beginns des Schmelzbereiches) liegenden Temperaturen einige Zeit tempern, um stabile Kristallisationsverhältnisse zu erhalten. In mehr oder weniger starkem Ausmaße zeigen die meisten Polyamide eine von den Abkühlungsbedingungen abhängige Empfindlichkeit gegen Nachkristallisationserscheinungen bei Temperaturen oberhalb des Auftaubereiches der amorphen, aber unterhalb desjenigen der kristallinen Bereiche. Dieser Effekt ist von erheblicher anwendungstechnischer Bedeutung.

Die in den vorstehenden Ausführungen über partiell-kristalline Substanzen gemachten Zuordnungs- und Deutungsvorschläge mögen als Arbeitshypothesen oder als Grundlagen für eine Diskussion der Ergebnisse gewertet werden. Um sie zu entkräften oder sicherzustellen, scheinen uns weitere Versuche, vor allem auch bei anderen Frequenzen, notwendig zu sein.

W. Azone danken wir für die tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung der Messungen und deren Auswertung, F. Würstlin für gemeinsame Diskussion vieler Ergebnisse. Für die Überlassung der untersuchten Substanzen sind wir zu besonderem Dank verpflichtet: H. Mark, E. Cantzler,

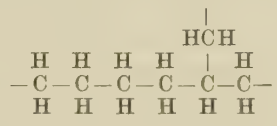
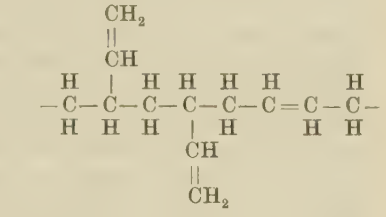
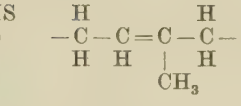
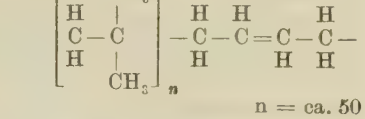
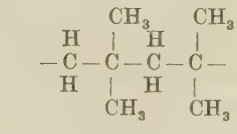
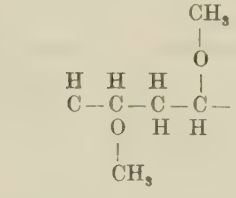
*) Natürlich sind gleiche CH_2-Kettenteile zwischen 2 C = O Gruppen denjenigen zwischen 2 N-H Gruppen sicher in ihrer Beweglichkeit nicht völlig gleichwertig, vor allem auch nicht, wenn $x = y = 6$ ist.

B. Christ, W. Daniel, Th. Daur, K. Ehrmann, H. Fikentscher, R. Fricker, H. Güterbock, K. Herrle, K. Jost, H. Klein, R. Linke, H. Mair, A. Müller, W. Nieswandt, F. Rieder, P. Siebel, K. Schuster, E. Schwartz, H. Ufer, A. Weickmann.

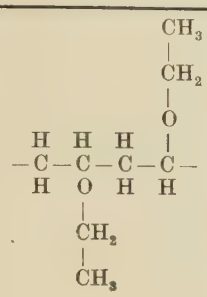
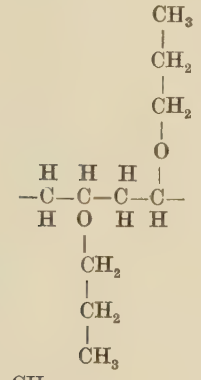
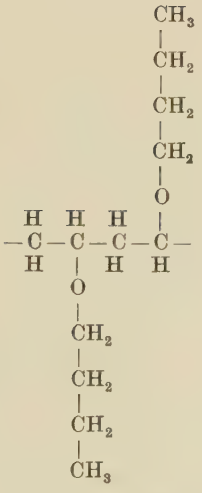
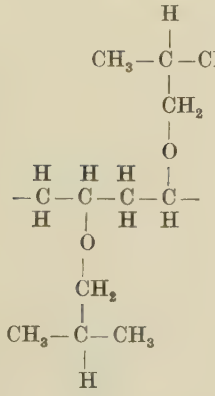
Gegenüber den Vordrucken wurden die Abb. 1—16 und 19—22 durch neuere Messungen mit verbesserter Temperaturgleichmäßigkeit längs der Probe ersetzt. Eine wesentlich andere Deutung der Versuchsresultate ergab sich bei Abb. 7, 10a bc und 11.

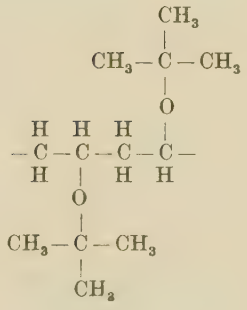
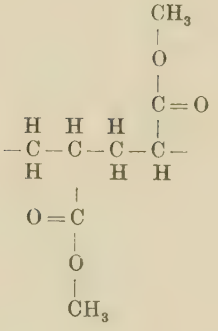
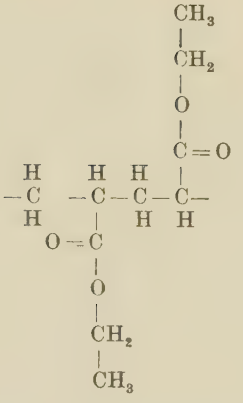
In der folgenden Tabelle ist das durch weitere Versuche ergänzte Material der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefaßt unter Angabe der Substanz, ihrer Konstitution und der mittleren Temperaturlage sowie der Versuchsfrequenz der verschiedenen beobachteten Erweichungsbereiche.

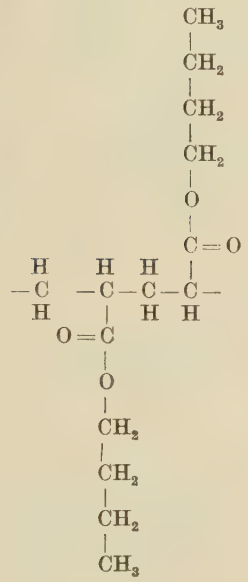
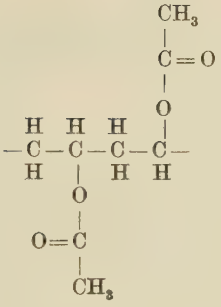
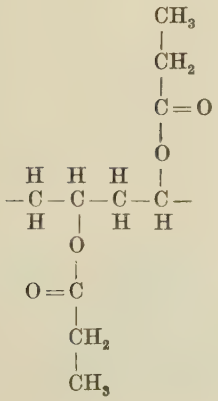
Tabelle*)

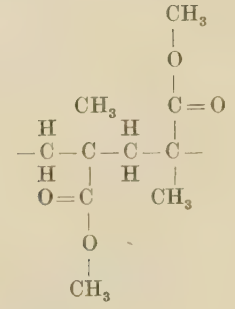
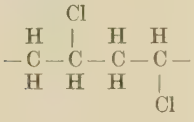
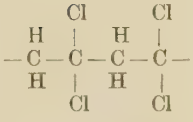
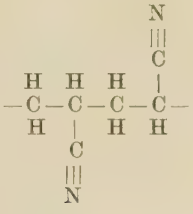
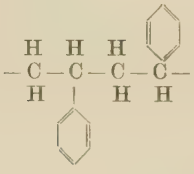
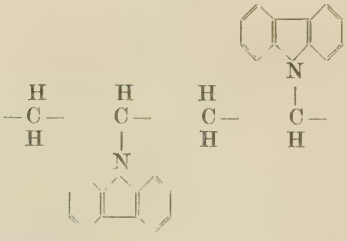
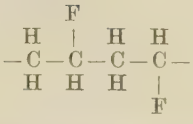
Substanz	Formel	Mittlere Temperatur i. °C d. Erweichungsber. amorph	des Schmelzber. krist.	Sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polyäthylen		−107 (8,6 Hz) −5 (4,1 Hz)	+54 (1,2 Hz)	>+100
Polybutadien 1,2/1,4 70/30		−37 (0,7 Hz)	—	~−100 (5,8 Hz)
Polyisopren CIS (Kautschuk)		−50 (1,2 Hz)	—	~−135 (11 Hz) ~−85 (10 Hz)
Butylrubber	 n = ca. 50	−50 (1,1 Hz)	—	—
Polyisobutylen		−48 (1 Hz)	—	—
Polyvinyl-methyläther		−10 (2,7 Hz)	—	?

*) Bei der Auswertung der Temperaturen für partiell kristalline Substanzen ist die Abhängigkeit von den Kristallisierbedingungen zu berücksichtigen.

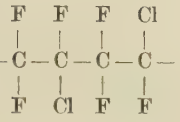
Substanz	Formel	Mittlere Temperatur i. ° C d. Erweichungsber. amorph	Sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polyvinyl-äthyläther		−17 (1,1 Hz)	~ −110 (8 Hz) ? −70 (7,5 Hz) ?
Polyvinyl-propyl-äther		−27 (1,1 Hz)	~ −160 (5,5 Hz) ~ −70 (4,2 Hz) ?
Polyvinyl-n-butyläther		−32 (0,8 Hz)	−150 (10,4 Hz) −70 (8 Hz)
Polyvinyl-iso-butyläther		−1 (1,2 Hz)	−150 (11,8 Hz)

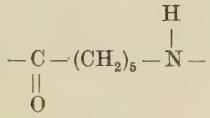
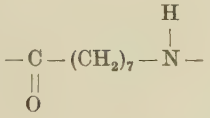
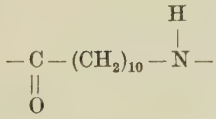
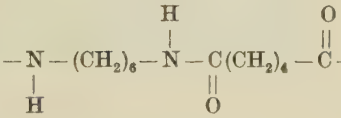
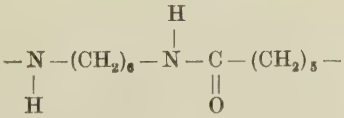
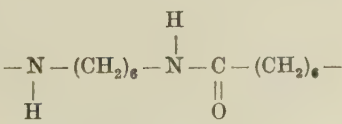
Substanz	Formel	Mittlere Temperatur i. ° C d. Erweichungsber. amorph	Sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polyvinyl-tert. butyläther		+83 (1,7 Hz)	?
Polyacrylsäure-methylester		+25 (1,2 Hz)	~ −80 (9,5 Hz)
Polyacrylsäure-äthylester		−5 (1,65 Hz)	~ −50 (9,5 Hz) −100 (11 Hz) ?

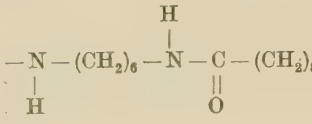
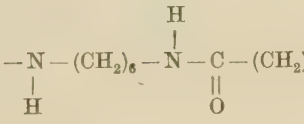
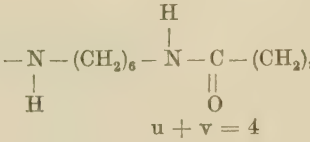
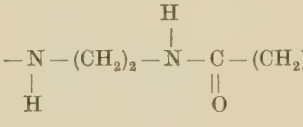
Substanz	Formel	Mittlere Temperatur i. °C d. Erweichungsber. amorph	Sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polyacrylsäure-n-butylester		−34 (1,25 Hz)	~ −80 (9 Hz) ~ −140 (11 Hz)
Polyvinylacetat		+33 (1,9 Hz)	~ −100 (11,7 Hz) ~ −30 (10,7 Hz)
Polyvinyl-propionat		+12 (1,5 Hz)	~ −40 (5,4 Hz)

Substanz	Formel	Mittlere Temperatur in ° C d. Erweichungsber. amorph		des Schmelzber. krist.	sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polymethacrylsäuremethylester*)		+120 (0,12 Hz)		—	+36 (10 Hz)
Polyvinylchlorid		+90 (0,67 Hz)		—	−30 (8,5 Hz)
Polyvinylidenchlorid		+15 (11 Hz)	+80 (5,5 Hz)	> +190	
Polyacrylnitril		+105 (5,2 Hz)	+140 (4,4 Hz)	—	mehrere zwischen −90 und +50 (~10 Hz)
Polystyrol		+116 (0,9 Hz)	—	—	−140 (11,3 Hz) +35 bis +70 (ca 8 Hz)
Polyvinylcarbazol		+211 (0,9 Hz)	—	—	−80 (8,7 Hz) ~+40 bis +170 (ca. 7 Hz)
Polyvinylfluorid		−20 (5,4 Hz)	+41 (1,7 Hz)	> +190	—

*) Bei tiefen Temperaturen wurden noch Andeutungen von weiteren sekundären Erweichungsbereichen beobachtet.

Substanz	Formel	Mittlere Temperatur in °C d. Erweichungsber. amorph		des Schmelzber. krist.	sonstige sekund. Erw.-Bereiche
Polytrifluormonochloräthylen		0 (12 Hz)	+104 (3,3 Hz)	> +200	–
Polytetrafluoräthylen		−70 (12,4 Hz)		?	+31 (6,3 Hz) +130 (2,7 Hz)

		Mittlere Temperatur in °C d. Erweichungsber. amorph			des Schmelzber. krist.
Polycaprolactam		−120 (8,4 Hz)	−55 (7,1 Hz)	+40 (3,4 Hz)	> +210
Polycaprylactam		−130 (10 Hz)	−50 (8,1 Hz)	+49 (5,2 Hz)	> +195
Polyaminoundecansäure		−115 (8,3 Hz)	−55 (6,8 Hz)	+56 (3,8 Hz)	> +190
Polyadipinsaures Hexamethylendiamin		−120 (8 Hz)	−50 (6,4 Hz)	+65 (3,4 Hz)	> +250
Polypimelinsaures Hexamethylendiamin		−115 (7,3 Hz)	−50 (6,0 Hz)	+58 (3,7 Hz)	> +220
Polykorksaures Hexamethylendiamin		−120 (6,8 Hz)	−50 (5,4 Hz)	+64 (3,1 Hz)	> +230

Substanz	Formel	Mittlere Temperatur in °C d. Erweichungsber. amorph			des Schmelzber. krist.
Polysebazinsaures Hexamethylendiamin		−130 (6,5 Hz)	−60 (5,5 Hz)	+60 (4,0 Hz)	> +220
Polydecandicarbonsaures Hexamethylendiamin		−120 (6,2 Hz)	−50 (5,3 Hz)	+56 (3,8 Hz)	> +210
Polymethylpimelinsaures Hexamethylendiamin	 u + v = 4	−120 (8,5 Hz)	−58 (7,0 Hz)	+50 (4,1 Hz)	> +160
Polysebazinsaures Äthylendiamin		−120 (9,8 Hz)	−55 (8 Hz)	+65 (5,5 Hz)	> +250

Zusammenfassung

Es werden mit Hilfe freier Torsionsschwingungen mechanische Relaxationsversuche in Abhängigkeit von der Temperatur unter systematischer Variation der Struktur hochpolymerer Stoffe durchgeführt. Die Untersuchung erstreckt sich einerseits auf Stoffe mit Fadenmolekülen, auf verzweigte und vernetzte Systeme; andererseits auf amorphe und partiell kristalline Substanzen.

Es werden in den Abschnitten 2 bis 4 an amorphen Substanzen die Einflüsse der Kettenlänge, Maschenweite, Kettensteifheit, der polaren Wirkungen, des Vernetzungsgrades, der Quasivernetzung durch Assoziation und Verschlingung und der Mischpolymerisation auf das Einfrieren bzw. Auftauen der molekularen Zusammenhaltsmechanismen bei bestimmten Frequenzen studiert, und zwar an Polyisobutylen, Polystyrol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylchlorid, vernetzten Polyestern, Kautschuk, vulkanisierten Gummis, Styrol-Isobutylen-Copolymerisaten, chlorierten Polyäthylenen, Polyvinyläthern, Polyvinylestern und Polyacrylsäureestern.

Neben den Erweichungsbereichen der energetischen Zusammenhaltsmechanismen wird den Existenzbedingungen des gummielastischen Zusammenhaltes Aufmerksamkeit gewidmet.

Ein ausführlicherer 5. Abschnitt befaßt sich mit Relaxationsversuchen an partiell kristallinen Substanzen. Es werden als Arbeitshypothese bestimmte Bereiche der Torsionsmodul- und Dämpfungs-Temperaturkurven dem Auftau- bzw. Einfriervorgang verschiedenartiger amorpher bzw. verspannt amorpher; kristalliner und gegebenenfalls auch gummielastischer Zusammenhaltsmechanismen zugeordnet. Diese Zuordnung wird bestätigt durch Versuche über den Einfluß des systematischen Einbaues kristallisationshemmender Strukturelemente an verschieden chlorierten Polyäthylenen, an Vinylidenchlorid- Vinylchlorid-Mischpolymerisaten und an methylierten Polyamiden; durch Versuche an der Reihe Polyvinylchlorid — Polyvinylfluorid — Poly-Monochlortrifluoräthylen und Polyvinylidenchlorid; durch Versuche an Polyamiden, und zwar sowohl an Kondensationsprodukten aus verschiedenen aliphatischen Aminocarbonsäuren als auch an solchen, die aus verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren und Diaminen aufgebaut sind; ferner an Polyacrylnitril; endlich durch Versuche über die Beeinflussung des Kristallisationszustandes durch die Veränderungen der Temperatur-Zeit-Vorgeschichte der Proben.

Die Versuchsergebnisse sind unter Beifügung einiger weiterer, nicht in der vorliegenden Arbeit besprochener Resultate in einer Tabelle zusammengestellt.

Literatur

1) Ausführliche Beschreibung der Versuchsmethodik und Literaturzitate in K. Schmieder und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).

2) Wolf, K., Bull. Schweiz. Ver. Lack- u. Farbenchem. Techn. **1951**, Nr. 16, S. 2; Kongreßbuch 2. FATIPEC-Tagung **1953**, S.90, Amsterdam; K. Schmieder und K. Wolf, Phys. Verh. **1951**, Heft 7, S. 145.

3) Wolf, K., Ref. Angew. Chem. A **59**, 172, (1947).

4) Wolf, K., Ref. Angew. Chem. **61**, 457 (1949).

5) Vgl. auch Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951); s. dort weitere Literatur; vgl. auch: Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Erg. ex. Naturw. **25**, 449 (1951).

6) Merz, E. H., L. E. Nielsen und R. Buchdahl, Ind. Eng. Chem. **43**, 1396 (1951).

7) Fitzgerald, R., L. D. Grandine, und J. D. Ferry, J. Appl. Phys. **24**, 650 (1953).

8) Vgl. Busse, W. F., J. Phys. Chem. **36**, 2862 (1932).

9) Würstlin, F., Z. angew. Phys. **2**, 131 (1950).

10) Wolf, K., Ref. angew. Chem., A **59**, 172 (1947).

10) Wolf, K., Kunststoffe **40**, 89 (1951).

12) Hoff, E. A. W., J. Polymer Sci. **9**, 41 (1952).

11) Salomon, G., sagt für ein ideales 1,4-Butadien eine Einfriertemperatur von —100° voraus (Schweiz. Archiv **16**, 171 (1950)). L. E. Nielsen, R. Buchdahl und G. C. Claver schätzen hierfür —120° (Ind. Eng. Chem. **43**, 341 (1951)). In Anbetracht der durch die Doppelbindung reduzierten Beweglichkeit des Polybutadiens paßt der obige Wert, der einer etwa in der Gegend von —140° liegenden Einfriertemperatur für amorphes Polypariffin entsprechen dürfte, sehr gut zu diesen Angaben.

12) Überreiter, K und H. J. Orthmann, Kolloid-Z. **128**, 125 (1952); **132**, 61 (1953); s. dort weitere Lit.

13) Boyer, R. F. und R. S. Spencer, J. appl. Phys. **15**, 398 (1944).

14) Boyer, R. F., Canadian Chem. Proc. Ind. August **1944**.

15) Siehe auch Diskussionsbemerkung des einen von uns auf der Marburger Tagung 1951 (Kolloid-Z. **120**, 98 1951) zu diesem Punkt.

Zum Schluß seien noch, ohne Anspruch auf irgendwelche Vollständigkeit, einige neuere Arbeiten angeführt, die zu den vorliegenden Untersuchungen in Beziehung stehen, aber im Text nicht erwähnt wurden:

Müller, F. H., C. Schmelzer, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25** (1951).

Müller, F. H., Z. Elektrochemie **51**, 204 (1950); Kunststoffe **39**, 215 (1949); Kolloid-Z. **114**, 1 (1949); Kolloid-Z. **120**, 119 (1951).

Boyer, R. F., R. S. Spencer, Advances in Colloid Science II (New York 1946).

Clash, R. F., R. M. Berg, Modern Plastics **21**, 119 (1944).

Roelig, H., W. Heidemann, Kunststoffe **38**, 125 (1948). (Vergleiche mechanische und dielektrische Dispersion.)

Kuhn, W., O. Künzle, Helv. chim. Act. **30**, 839 (1947). (Methode zur Messung des plastisch-elastischen Verhaltens.)

Jenckel, E., Kunststoffe **40**, 98 (1950); Kolloid-Z. **120**, 160 (1951). (ET glasiger Stoffe.) (Plastisch-elastisches Verhalten und chemische Struktur Hochpolymerer.)

Nolle, A. W., J. Applied Phys. **19**, 753 (1948); J. Polymer Sci. **5**, 1 (1950). (Methoden und Messung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Hochpolymeren.)

Broens, O., F. H. Müller, Kolloid-Z. **119**, 45 (1950). (Mechanische und dielektrische Messungen an Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäuremethylestern.)

Nielsen, L. E., R. Buchdahl, G. C. Claver, Ind. Eng. Chem. **43**, 341 (1951). (Dynamisch-mechanische Messungen an Styrol/Butadien-Mischpolymerisaten.)

Nielsen, L. E., A.S.T.M. Bullet. **165**, 48 (1950). (Methoden zur Bestimmung des dynamisch-mechanischen Verhaltens Hochpolymerer.)

Nielsen, L. E., R. E. Pollard, E. McIntyre, J. Polym. Sci. **5**, 661 (1950). (Transition Temp. von weichgemachten Substanzen und Mischpolymerisaten.)

Nielsen, L. E., Rev. Sci. Instr. **22**, 690 (1951).

Klein, E., E. Jenckel, Z. Naturforschg. **7a**, 800 (1952). (E-Modul = $f(t)$.)

Jenckel, E., H. Hertog, E. Klein, Z. Naturforschg. **8a**, 255 (1953). (Berechnung von Relaxationszeiten aus freien Torsionsschwingungen.)

Oakes, W. G., R. B. Richards, Trans. Faraday, Soc. **42 A**, 197 (1946). ("brittle Point" u. DK-Dispersion an nachchlorierten Polyäthylenen.)

Überreiter, K., Z. phys. chem. B. **45**, 361 (1940). (Einfluß der hauptvalenzmäßigen Vernetzung auf Einfriertemperaturen und Fließerscheinungen.)

Stuart, H. A., Kolloid-Z. **120**, 57 (1951). (Zum partiell-kristallinen Zustand; dort S. 102, Diskussionsbemerkung zum Segmentbegriff.) — Kunststoffe **42**, 266 (1952). (Über molekulare Ordnungszustände in Hochpolymeren und ihre Bedeutung für deren technologische Eigenschaften.)

Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951). (Dielektrische Messungen.)

Würstlin, F., in H. A. Stuart: „Physik der Hochpolymeren" Bd. 3. (Einfriererscheinungen und chemische Konstitution.) Erscheint demnächst.

Kolb, H. J., E. F. Izard, J. appl. Phys. **20**, 564 (1949), finden für Polyacrylnitril eine ET von + 87° C. die ihnen jedoch zu niedrig erscheint.)

Heyboer, I., Referat auf der Physikertagung Innsbruck 1953 (Phys. Verh. **4**, 129 (1953). (Einfluß chemischer Variation auf den sekundären Erweichungsbereich beim Polymethacrylsäuremethylester.)

Maddock, B. H., Modern Plastics **30**, 116 (1953). (Mechanisch-thermische Eigenschaften von Polytrifluormonochloräthylen.)

Schreuer, E., Z. Naturforschg. **8a**, 322 (1953). (Innere Dämpfung vorgespannter Medien.) — Kolloid-Z. **129**, 123 (1952). (Innere Dämpfung technischer Gummimischungen aus der Rückprallelastizität.)

Price, E. P., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 311 (1952). (Über die Bildung des kristallinen Zustandes in Polytrifluormonochloräthylen.)

Morrisson, T. E., T. W. De Witt, Phys. Rev. **85**, 708 (1952). (Methode für Dämpfungs- und dynamische Niederfrequenzuntersuchungen an Polymeren.)

Mark, H., Ind. Eng. Chem. **44**, 2, 110 (1952). (Einfluß der chemischen Konstitution auf die Eigenschaften.)

Ecker, R., Kautschuk u. Gummi **6**, 161 (1953). (Dynamische Dämpfung und E-Modul im gummielastischen Bereich.)

Fitzgerald, E. R., I. D. Ferry, J. Coll. Sci. **8**, 1 (1953). (Methode zur Bestimmung des dynamischen Verhaltens Polymerer im Frequenzbereich von 25 bis 50000 Hz; Untersuchungen an Polyisobutylen und weichgemachtem Polyvinylchlorid, Vergleich der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften.)

Diskussion

Diskussionsleiter: F. H. Müller, (Marburg/Lahn)

Mit 2 Abbildungen

F. H. Müller (Marburg/L.). Herr Wolf bringt in seinem Referat ein sehr umfangreiches und interessantes Untersuchungsmaterial an Temperaturdispersionen. Die Beschränkung auf die Variation der Temperatur, wenigstens zunächst, wird durch die Empfindlichkeit der Meßmethode ausgeglichen, die auch kleiner Maxima herauszuarbeiten gestattet. Durch Variationen der Molekülstruktur lassen sich Zuordnungen festlegen. Ich glaube nicht, daß es möglich ist, hier in einer Diskusssion die Fülle dieses Materials einigermaßen auszuschöpfen. Ich schlage vor, daß wir uns deshalb auf gewisse prinzipielle Fragen begrenzen, vor allem Fragen,

die nicht zu sehr mit materialspezifischen Eigenschaften zu tun haben, sondern Allgemeineres zum Thema „Relaxation betreffen.

E. Jenckel (Aachen). Ich möchte vielleicht anschließen an Ihre Messungen über Polyäthylen. Ich will gleich vorwegnehmen, es ist natürlich eine solche Materialfülle, daß man jetzt nur dies oder jenes zur Diskussion anschneiden kann und dabei vielleicht auf gewisse Einzelheiten kommt. Sie geben also eine Deutung für die drei Maxima des Polyäthylens.

K. Wolf (Ludwigshafen). An sich sind es vier.

E. Jenckel (Aachen). Sie geben an, daß das Maximum des amorphen Polyäthylen bei —140° läge. Die Einfriertemperatur liegt aber meines Wissens bei —60 bis —70°*).

K. Wolf (Ludwigshafen). Wenn man die Temperaturlage des Dämpfungsmaximums und die Einfriertemperatur (oder etwas bei der vorliegenden Meßfrequenz ihr Entsprechendes) vergleicht, so liegt diese „frequenzmodifizierte" Einfriertemperatur für diesen Zusammenhaltsmechanismus am Anfang des Anstieges der Glockenkurve zum Dämpfungsmaximum (von tiefen Temperaturen an gerechnet) oder kurz vor dem Steilerwerden des Abfalls der Modulkurve. Wenn also, wie hier, bei einem bestimmten Polyäthylen nach neueren Messungen (Abb. 6 unseres Referates) das Dämpfungsmaximum bei —107° liegt (8 Hz), so liegt der Beginn der Änderung (also die zuzuordnende „Einfriertemperatur"), wie man aus dieser Figur ersieht, in der Gegend von ca. —140°. Es gibt in der Literatur eine ganze Anzahl Hinweise, die eine ähnlich tiefe Einfriertemperatur für das wirklich amorphe Polypardffin erwarten lassen. Schon das reine 1,4-Butadien wurde von Salomon auf —100°, von anderen auf —120° geschätzt. Bei Polyäthylen muß die entsprechende Einfriertemperatur bestimmt tiefer liegen. Wir haben ja beim Naturkautschuk (Polyisopren) das Dämpfungsmaximum bereits bei —50° gefunden, ähnlich beim Polyisobutylen, also kann die vergleichbare Einfriertemperatur des Polyäthylens nicht bei —60° liegen. Es erscheint uns plausibel und in Übereinstimmung mit den Tatsachen, daß wir das Dämpfungsmaximum bei ca. — 110° gefundeu haben.

E. Jenckel (Aachen). Soweit ich mich erinnere, ist die Einfriertemperatur bei —60 bis —70° gefunden. Weiter möchte ich sagen: ist nicht vielmehr das mittlere Maximum, welches Sie als das Maximum des Verspannt-Amorphen bezeichnen, das Maximum, welches mit der Einfriertemperatur korrespondiert? Durch die Vernetzung mit kristallinen Bereichen wird ja der amorphe Anteil in seiner Einfriertemperatur etwas heraufgedrückt, und in der Tat finden Sie auch eine ein wenig höhere Temperatur, nämlich —30°, an Stelle der eben erwähnten —60 bis —70°. Nun bleibt noch die Frage nach dem unteren Maximum bei —110° offen. Sie selbst haben beim Methacrylester, ebenso wie Herr Staverman und wir, außer dem Hauptmaximum etwa bei der Einfriertemperatur noch ein Nebenmaximum gefunden**).

Das letztere liegt ungefähr bei 0°, also rund 100° unter dem Hauptmaximum. Auch beim Polyäthylen liegt das unterste Maximum etwa 100° unter dem mittleren Maximum. Wenn man nun eine Deutung annimmt, die nach den Versuchen von Herrn Staverman völlig klar ist, nämlich, daß bei Methacrylester das Nebenmaximum mit der Methylgruppe zusammenhängt, liegt es immerhin nahe, hier den gleichen Schluß zu ziehen und zu sagen: das unterste Maximum im Polyäthylen gehört zu seitständigen Methylgruppen.

K. Wolf (Ludwigshafen). Daß die „Einfriertemperatur" von anderen Autoren früher für Polyäthylen bei —60 bis —70° beobachtet wurde, erscheint nach unseren Ergebnissen aus folgenden Gründen nicht ganz unverständlich: der rein-amorphe Teil ist offensichtlich verhältnismäßig gering im Vergleich zu den verspannt-amorphen Anteilen.*) Das letztere Dämpfungsmaximum ist höher, seine überdeckte Fläche größer und der entsprechende Modulabfall größer als bei der auf Grund unseres Vorschlages den rein amorphen Anteilen zuzuordnenden Dispersion. Das „verspannt-amorphe Maximum" bzw. die entsprechende Glockenkurve beginnt ebenso wie der zugehörige Modulabfall bei etwa —40 bis —50° (ca. 7 Hz), und das entspräche einer etwas tieferliegenden „Einfriertemperatur", also gerade —60 bis —70° für diesen Mechanismus. Der zugehörige Modul von 10^{10} dyn/cm² ist auch schon für eine so große Steifheit kennzeichnend, daß das Material hierbei leicht als „eingefroren" betrachtet werden kann. Trotzdem stimmt unsere Messung, daß eben bei —60° der erst bei —110° einfrierende Mechanismus noch aufgetaut ist. Es ist also durchaus verständlich, daß bei Messungen, die dies nicht berücksichtigt haben, die Substanz bereits bei —60 oder —70° als völlig eingefroren betrachtet worden ist. Ich meine nun, es steht völlig frei, alle Erklärungsmöglichkeiten des bei —110° liegenden Maximums durch weitere Experimente zu prüfen. Die unsere, daß es sich um die rein amorphen Anteile handelt, ist lediglich ein Vorschlag, für dessen Realität wir gewisse Versuchsergebnisse angeben können. Wir haben aber ebenso experimentelle Anhaltspunkte, daß es kein Analogon zum sekundären Maximum bei Plexiglas ist:

Wir finden z. B. nicht bei allen Stoffen ein solches Nebenmaximum, sondern nur in bestimmten Fällen. Unsere Erfahrung besagt, daß man ein solches vor allem bei ziemlich kettensteifen Stoffen findet; warum, können wir noch nicht erklären. Vielleicht wissen die Delfter Herren auf Grund ihrer Arbeiten mit Plexiglas und verwandten Polymerisaten mehr. Wir selbst haben ja nicht nur an Polyäthylen, sondern an einer ganzen Reihe anderer partiell-kristalliner Stoffe analoge, und, wie wir glauben, mit unserem Erklärungsvorschlag sich in Übereinstimmung befindliche Dispersionsgebiete gefunden, z. B. an Polyvinylidenchlorid und seinen Mischpolymerisaten mit Vinylchlorid, an Polyacrylnitril, ähnlich aber auch vor allem bei den Polyamiden. Bei jeder Kategorie von partiell kristallinen Hochpolymeren liegen spezifische Verhältnisse vor*).

E. Jenckel (Aachen). Wir haben weiterhin Messungen an Polystyrol durchgeführt, das mit wachsenden Mengen Divinylbenzol vernetzt war. Mit steigendem Vernetzungsgrad geht der rechte Ast dieser Kurve immer tiefer herunter**).

Jedoch verschwindet auch beim gewöhnlichen Polystyrol, welches also kein Divinylbenzol enthielt, der rechte Ast nicht vollständig. Das zeigt, daß auch hier noch ein Bindungsmechanismus vorhanden ist. Wir haben dann den zugehörigen E-Modul ausgerechnet,

*) Simril, V. M., J. phys. Sc. 2, 147 (1947).

**) Staverman, A. J., J. Heyboer u. P. Dokkung, Reprints (Oxford 1953), Jenckel, E. u. K. H. Illers, Z. Naturforschung (im Druck).

*) Wir haben bereits in unserem Referat die Frage diskutiert, ob es sich bei den rein „amorphen" Anteilen beim Polyäthylen vorwiegend um einseitig eingespannte seitständige Kettenteile — nicht aber Methylgruppen — handelt, und ob evtl. noch andere strukturelle Unterschiede zu den übrigen amorphen Anteilen bestehen.

**) Jenckel, E. und M. Coenen, noch unveröffentlicht.

wie ich es gestern angedeutet habe und finden, daß dieser statische E-Modul fast proportional dem Vernetzergehalt geht. (Es handelt sich hier nicht um den sogenannten dynamischen E-Modul, sondern um den Wert, der mit der Direktionskraft der Feder im Modell korrespondiert). Messungen der Rückprallelastizität und der Fließkurve bestätigen dieses Ergebnis in allen wesentlichen Punkten*). Ich möchte annehmen, daß in Ihren Versuchen mit Polyvinylchlorid auch eine natürliche Vernetzung vorkommt wie in unserem „unvernetzten Polystyrol", sei es durch Verschlaufung oder richtige Vernetzung.

K. Wolf (Ludwigshafen). Wir sind doch wohl hier in einem Bereich, in dem noch nicht alle Ketten miteinander vernetzt sind, sondern in dem das Fließen erst langsam mit zunehmender Vernetzung aufhört. Wie sind die Absolutwerte an Divinylbenzol bei den von Ihnen vorhin erwähnten Produkten?

E. Jenckel (Aachen). Wir variieren von 0 bis 6%.

K. Wolf (Ludwigshafen). Also verhältnismäßig wenig; es sind noch sehr große Maschen. Ich stimme völlig mit Ihnen überein, und daß es dann so linear ist, ist sehr befriedigend. Wir haben ja ebenfalls stets die Existenz eines definierten Modulniveaus bei amorphen Substanzen bei Temperaturen oberhalb des „Haupt"-Dispersionsgebietes gummielastischen Zusammenhaltsmechanismen mit Vernetzungen haupt- oder nebenvalenter Art (oder durch Verschlingung verursacht) zugeschrieben. [Vgl. z. B. unsere Versuche an Polyvinylchlorid (Abb. 5), vulkanisiertem Kautschuk (Abb. 10a, b, c, 11), Polyestern (Abb. 1) und Polyisobutilen (Abb. 7)].

L. Küchler (Höchst). Ich kann mir vorstellen, daß ein Teil eines Makromoleküls zwischen zwei kristallinen Bereichen, denen die Enden dieses Makromoleküls angehören, mehr oder weniger „verspannt" ist. Aber einen definierten „verspannt-amorphen" Zustand, der sich im Experiment scharf vom amorphen und kristallinen abhebt, kann ich mir nicht vorstellen. Es müßte doch kontinuierlich alle möglichen Übergänge geben.

K. Wolf (Ludwigshafen). Es gibt anscheinend tatsächlich alle Übergänge, z. B. erstreckt sich der „amorphe" Dispersionsbereich bei diesem Polyäthylen von etwa −140° bis etwa −50°, der „verspannt-amorphe" von −50° bis vielleicht etwa +40°. Beide Bereiche schließen sich also mindestens unmittelbar aneinander an, bei vielen Substanzen aber überdecken sie sich viel stärker, vor allem bei solchen mit verhältnismäßig steifen Ketten. Zwischen den verspannt-amorphen Anteilen und den kristallinen Anteilen besteht bei jeder Temperatur bei einer genügend langsamen Abkühlung aus der Schmelze ein Gleichgewicht. Stört man das Gleichgewicht durch rasches Abschrecken auf eine tiefe Temperatur, dann frieren mehr Moleküle (ggf. alle) amorph ein. Beim Wiedererwärmen und zwar auf Temperaturen unmittelbar oberhalb des Temperaturgebietes der amorphen Dispersionen, stellt sich dann aber, wie wir an verschiedenen Substanzen gezeigt haben (Vinylidenchlorid-Vinylchlorid-Mischpolymerisate, Polyamide und Polyäthylen) das Gleichgewicht durch Hineinwachsen der Kristallisation in die jetzt aufgetauten amorphen Bereiche wieder her, was naturgemäß eine stärkere Verspannung zur Folge hat. Ein Produkt, in dem die amorphen Anteile nicht verspannt, sondern geknäuelt sind, wäre ja bei solchen Temperaturen nicht zähfest, wie es in Wirklichkeit ist, sondern gummiartig.

H. A. Stuart (Hannover). Zu der interessanten Frage, ob man also wirklich zwei Maxima findet, die man zu einem faktisch amorphen und einem in seinen Konfigurationsmöglichkeiten beschränkt amorphen Bereich zuordnen könnte, könnte man vielleicht durch einen möglichst sauberen Modellversuch eine Klärung bringen indem man dieselbe Substanz wie Polyvinylidenchlorid oder ein Polyamid, die man leicht unterkühlen kann, durch Tempern in verschiedene Zustände mit verschiedenen kristallinen Anteilen bringt und dann mißt. Denn dann müßte ich, wenn ich von amorphen zu den zunehmend kristallineren Produkten übergehe, eine allmähliche Verschiebung der Maxima bekommen. Das wäre ein direkter sauberer Beweis, ob es so ist oder nicht.

K. Wolf (Ludwigshafen.) Das haben wir ja an demselben Stück getan, aber ganz so einfach ist die Voraussage für diesen Versuch doch wohl nicht, da immer mehrere Einflüsse zusammenspielen. Einmal hat man gerade in diesen Fällen meist flache und oft sehr unsymmetrische (also verschmierte) Dämpfungsmaxima. Beim methylierten Hexamethylendiamin ändert sich z. B. die Lage des amorphen Maximums nicht, aber in Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung ändert sich außer der Höhe die Symmetrie. Durch verschiedenes Abkühlen bzw. Tempern erhält man ggf. nicht nur ein verschiedenes Verhältnis amorph/kristallin, sondern auch unter Umständen sehr verschiedene Größen der kristallinen und der amorphen Bezirke, und hierdurch kann sich wiederum das Verhältnis verspannt-amorph/amorph verschieben. Ferner ändert sich bei verschiedenem Verhältnis amorph/kristallin die Dichte, und endlich sind die Verhältnisse bei beweglichen Ketten anders, als bei sterisch versteiften und wieder anders als bei dipol-versteiften. Experimentell fanden wir in einigen Fällen Verschiebung der Maxima, in anderen Fällen nur Änderung der Symmetrie oder der Höhe oder der Halbwertsbreite. Man muß aber zur völligen Klärung Versuche unter Variation möglichst vieler Bedingungen, vor allen Dingen unter systematischer Strukturvariation anstellen.

W. Kast (Krefeld) (schriftlich). Beim Polyäthylen als Beispiel einer teilkristallinen Substanz zeigt der Schubmodul in der Höhe $8 \cdot 10^{10}$ einen leichten Knick bei etwa −60° C und fällt dann ziemlich gleichmäßig auf etwa $5 \cdot 10^{7}$ bei 110° C, worauf ein jäher Abfall (Schmelzpunkt) einsetzt.

Bei −60° liegt etwa die Einfriertemperatur von Polyäthylen. Bis dahin ist der kristalline Anteil mit etwa 45% konstant, von da ab fällt er dann zunächst mit zunehmender, dann wieder mit abnehmender Geschwindigkeit ab und erreicht am Schmelzpunkt den Wert Null.

Wir stimmen mit der Auffassung der Verff. überein, daß es die Existenz der kristallinen Bereiche ist, welche die Erweichung hier verlangsamt, und daß das bei 68° C auftretende Dämpfungsmaximum mit der Auflösung der kristallinen Bereiche zusammenhängt.

Wir möchten aber diese 68° C nicht als Erweichungstemperatur" der kristallinen Bereiche bezeichnen; denn die kristallinen Bereiche sind zwischen 70 und 100° C noch einwandfrei nachweisbar. Das soll die folgende Tabelle beweisen:

% Kristallinität von Polyäthylen

Temperatur	Röntgenometrisch	Calorimetrisch	Volumetrisch
0°	42%	47%	53%
30°	38%	46%	53%
70° C	25%	42%	50%
100° C	8%	22%	35%

Andererseits zeigt die röntgenometrische Kristallinität bei 70° C, also gerade an der Stelle, an der das dritte

*) Jenckel, E. und E. Klein, Z. Naturforschg. 7a, 619, 801 (1952).

Dämpfungsmaximum auftritt, ihren steilsten Abfall, und das Dämpfungsmaximum überdeckt mit seinem Beginn bei etwa — 60° C, seinem flachen Anstieg bis 68° C und seinem steileren Abfall zu 100° C den ganzen Auflösungsbereich der kristallinen Bereiche.

Wie die beigegebene Abb. 1 zeigt, stellt die Dämpfungskurve, wenn man das zweite Maximum bei 25° C etwa abtrennt, gerade die Differentialkurve des Temperaturverlaufes der Auflösung der kristallinen Bereiche dar.

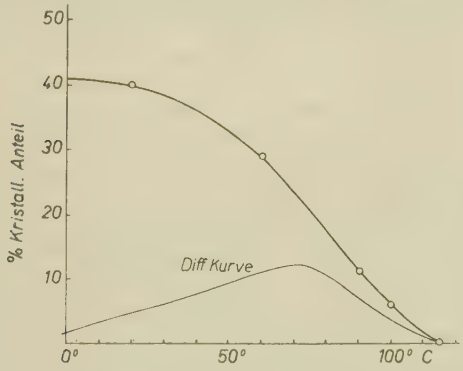


Abb. 1. Röntgenographische Kristallinitot von Polyaethylen in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei gleicher Interpretation des Dämpfungsmaximums bei — 25° C setzt der Auftau der nicht-kristallinen Bereiche ebenfalls bei der Einfriertemperatur von — 60° C ein, erreicht bei — 25° C seinen schnellsten Verlauf und ist bei 0° C etwa schon beendet. Diese nicht-kristallinen Bereiche sind auch sicher verspannt.

Das erste Maximum, das bei — 140° C auftritt, wirft nun die Frage auf, ob neben den verspannten auch nicht-verspannte nicht-kristalline Bereiche existieren können. Dieselbe Frage ist angesichts des Problems der Rückextrapolation der Dichte bzw. des spez. Volumens der nicht-kristallinen Bereiche bei der volumetrischen Kristallinitätsbestimmung schon von verschiedenen Autoren diskutiert worden.

Wenn man mit Hunter und Oakes die Volumenkurve des nicht-kristallinen Polyäthylens konstruiert, indem man die der Schmelze nach rückwärts verlängert, so bedeutet das, daß die nicht-kristallinen Bereiche sich ebenso stark wie die Schmelze, also stärker als die teilkristalline Substanz zusammenziehen können, daß sie also unverspannt wären.

Überreiter und Orthmann aber bemerken, daß das nicht möglich wäre. Sie setzen den Ausdehnungskoeffizienten der nicht-kristallinen Bereiche gleich dem der kristallinen, weil sie zwischen diese eingespannt wären, und erhalten so in der teilkristallinen Substanz unterhalb des Schmelzpunktes schon verspannte nicht-kristalline Bereiche.

Price schließlich weist darauf hin, daß diese Gleichsetzung erst unterhalb der Einfriertemperatur zulässig ist. In diesem Bereiche des Glases (Abb. 2) müssen die Volumenkurven der nicht-kristallinen und des teilkristallinen Materials der des kristallinen parallel laufen. Daraus folgt einmal, daß der kristalline Anteil in dem Bereich unterhalb der Einfriertemperatur (etwa — 60° C) einen konstanten Wert hat (40—50%), und daß die nicht-kristallinen Bereiche unterhalb — 60° C verspannt sind, oberhalb dagegen nicht. Beide, die verspannten nicht-kristallinen Bereiche und die kristallinen Bereiche, beginnen also bei der Einfriertemperatur von — 60° C aufzutauen.

In Übereinstimmung damit läßt sich die Dämpfungskurve der Verff. für Polyäthylen (ihre Abb. 6) so zerlegen, daß die Dämpfungsmaxima mit den Gipfelwerten bei —

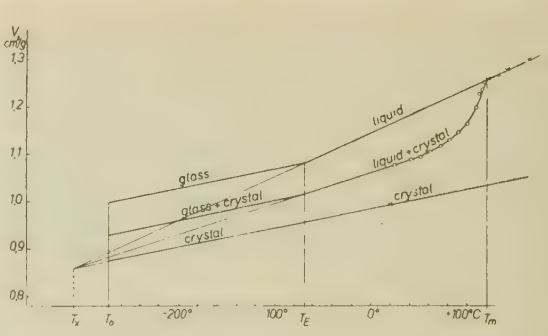


Abb. 2 Schema der spezifischen Volumina eines hochpolymeren Stoffes (nach Price)

25 und + 68° beide bei — 60° C einsetzen. Denn die Volumenkurven von Price lassen für die Dämpfungskurve, die der Erweichung des kristallinen Anteils entspricht, nach tiefen Temperaturen zu einen langen flachen Auslauf erwarten.

Wenn aber unterhalb der Einfriertemperatur keine unverspannten oder „reinen" amorphen Anteile existieren können, dann kann das erste, bei — 140° C auftretende Dämpfungsmaximum auch nicht mit dem Auftau solcher Strukturen zusammenhängen, es sei denn, das Präparat wäre vor der Aufnahme der Temperaturkurven der Schubspannung und der Dämpfung getempert worden. Mehr Wahrscheinlichkeit hat daher vielleicht die Annahme, daß bei dieser Temperatur eine innere Umwandlung (Rotationsumwandlung) vor sich geht, wie sie von Paraffinen her bekannt ist.

K. Wolf (Ludwigshafen) (Antwort auf die schriftliche Bemerkung): Mit vielem von dem, was Herr Kast sagt, gehen wir durchaus konform. Wir legen der Betrachtung die Abb. 6 unseres Referates zu Grunde, die eine neuere Messung bei größerer Auflösung wiedergibt, als diejenige, die Herrn Kast vorlag*). Es ist selbstverständlich, daß sich die Auflösung oder umgekehrt das Einfrieren eines bestimmten Mechanismus über die ganze Breite der betreffenden Modulstufe bzw. der das Maximum enthaltenden Glockenkurve erstreckt, wobei die stärkste Umwandlung in der Gegend des stärksten Modul-Temperaturgradienten bzw. des Dämpfungsmaximums vor sich geht. Wir haben daher die Temperatur des Maximums nicht als Erweichungstemperaturder kristallinen Bereiche gedeutet, sondern als die mittlere Temperatur zur Charakterisierung eines ganz bestimmten Temperaturbereiches. Auch wir haben gemeinsam mit M. Herbst röntgenograph das Vorhandensein kristalliner Bereiche bis weit über die Temperatur des „kristallinen Maximums" hinaus, bis ca + 110° C hin, festgestellt. Da sich hierbei aber noch besondere Erscheinungen ergeben, wurde hier darüber noch nicht berichtet.

Es ist also klar, daß das Dämpfungsmaximum der kristallinen Bereiche [hier bei + 54° (1,2 Hz)] nur den Schwerpunkt einer Erscheinung darstellt, die sich insgesamt nach hohen und niederen Temperaturen mindestens ca. 40° weit erstrecken dürfte. Sie erstreckt sich sicherlich nicht, wie Kast glaubt, bis zu — 60°. Das zeigt auch die Modulkurve deutlich. Aber das steht auch wiederum nicht in Widerspruch zu der Kastschen Tabelle der prozentualen Kristallinität, die ja bereits zwischen 0 und + 30° C einen recht geringen Unterschied der Kristallinität zeigt. Dagegen erstreckt sich der von uns den verspannt-amorphen Bereichen zugeschriebene Auftau- bzw. Einfriermechanismus mit sei-

*) Die Modulkurve fällt hier noch deutlicher als in der alten Messung in mehreren Stufen ab, davon liegt die erste gemessene um — 110° C.

nem Schwerpunkt bei der vorliegenden Messung bei $-5°$ C (4 Hz) sicherlich bis herunter in die Gegend von -40 bis $-50°$, was durchaus mit einer „Einfriertemperatur" von $-60°$ C für diesen Mechanismus in Einklang steht. Warum aber diese Einfriertemperatur eines, wenn auch starken Teilmechanismus, die Einfriertemperatur der Gesamtsubstanz sein soll, ist nicht einzusehen, da ja, wie bereits früher bemerkt, bei dieser Temperatur ein Teilmechanismus noch aufgetaut ist, der erst in einem sich zwischen ca. -60 und $-140°$ C erstreckenden Temperaturbereich sukzessive einfriert mit einem Schwerpunkt bei $-107°$ C (8,6 Hz). Daß früher -60 bis $-70°$ C als Einfriertemperatur des Polyäthylens angenommen wurde, ist selbstverständlich, da das Material mit einem Modul von 10^{10} Dyn/cm² bei dieser Temperatur schon sehr steif ist. Trotzdem wirde snach tiefen Temperaturen zu noch steifer und hat bei $-150°$ C nach dem Einfrieren der letzten gemessenen Stufe einen Schubmodul von $2 \cdot 10^{10}$ Dyn/cm².

Wir sehen auch nach den Kastschen Ausführungen keinen Grund, unseren Vorschlag zurückzuziehen, daß dieser tiefste Dispersionsbereich rein amorphen Anteilen des Polyäthylens zuzuordnen ist. Es besteht, wie aus genauer Betrachtung der Modulkurve hervorgeht, und, wie auch Messungen an anderen Polyäthylensorten und -proben andeuten, durchaus die Möglichkeit, daß zwischen dem $-5°$- und dem $+50°$-Dispersionsgebiet noch ein weiteres verschmiertes Dispersionsgebiet vorhanden ist.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es verschiedenartige Polyäthylene gibt (die auch als Handelsprodukte hergestellt werden), die sich nicht unerheblich u. a. durch Kristallisierfähigkeit, Verzweigungsgrad und Molekulargewicht unterscheiden und deshalb veränderte Temperaturlagen der einzelnen Gebiete aufweisen.

K. Wolf (Ludwigshafen). Schlußwort (nachträglich). Zusammenfassend möchte ich bezüglich der Verspannung amorpher Bereiche in partiell kristallinen Hochpolymeren folgendes feststellen:

Solche Substanzen zeigen, soweit sie von uns untersucht wurden, stets mindestens zwei (mehr oder weniger sich überschneidende) Dispersionsgebiete (im Grenzfall ein unsymmetrisches), die dem Auftauen bzw. Einfrieren amorpher Anteile zuzuschreiben sind. Die Deutung der Erscheinungen kann nicht an einer Substanz allein, wie z. B. Polyaethylen, durchgeführt werden. Dies ist im Gegenteil wegen seiner starken Verzweigung als Schulbeispiel ungeeignet. Es müssen die Ergebnisse an einer größeren Zahl verschiedener Substanztypen verglichen und auch die Veränderung der Ergebnisse an gleichen Proben bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit oder bei Nachtemperungsversuchen berücksichtigt werden. Insgesamt haben wir auf Grund unserer Versuche den Eindruck, daß sich die verschiedenen „amorphen" Dispersionsgebiete zum Teil durch strukturelle Ursachen unterscheiden. Es ist aber sicher, daß darüber hinaus die Verspannung beidseitig in Kristallite eingespannter Kettenteile einen Einfluß auf die Form und die Lage der Schwerpunkte der Dispersionsgebiete innerhalb des gesamten Einfrierbereiches amorpher Anteile hat. Dieser Einfluß macht sich besonders in den nach höheren Temperaturen zu liegenden Teilen der Dispersionskurven bemerkbar. Die Verspannung erhöht zweifellos die Lage der Einfriertemperatur entsprechender Molekülteile. Die durch sterische Hinderung und den Einfluß polarer Gruppen verursachte „natürliche" Versteifung der Molekülteile wirkt der Verspannungstendenz durch die Kristallisation entgegen.

Aus dem Kunststoffinstitut T.N.O. Delft

Mechanische Spektren, ihre Zerlegung und thermodynamische Deutung

Von A. J. Staverman

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. August 1953)

Übersicht:

1) Phänomenologische Bedeutung der mechanischen Spektren.
2) Meßbarkeit der mechanischen Spektren.
3) Thermodynamische Deutung.
4) Beispiele.

1. *Phänomenologische Bedeutung der mechanischen Spektren*

Wir behandeln in diesem Bericht das mechanische Verhalten von visko-elastischen Materialien. Diese Materialien zeigen folgende Eigenschaften:

a) Kraftrelaxation im Relaxationsversuch (Dehnung konstant)

b) Kriechen im Kriechversuch (Kraft konstant)

c) Dynamischer Modul abhängig von der Frequenz,

d) Dämpfung und Hysterese im dynamischen Versuch

e) Recovery, d. h. langsame Zurückfederung nach Aufheben einer Dauerbelastung.

Zur phänomenologischen Beschreibung dieser Erscheinungen sind die mechanischen Spektren, die wir weiter unten definieren werden, nicht besonders geeignet. Vielmehr würde man das mechanische Verhalten unter *a*) beschreiben mit der unmittelbar gemessenen Relaxationsfunktion (1), $E(t)$, *b*) mit der Kriechfunktion, $J(t)$, *c*) mit der reellen Komponente des dynamischen Moduls $E'(\omega)$, *d*) mit der imaginären Komponente $E''(\omega)$ oder auch mit dem logarithmischen Dekrement freier Schwingungen $\Lambda(\omega)$ und *e*) mit einer Recovery-Funktion.

Es folgt nun aus dem Boltzmannschen Superpositionsprinzip, daß man mit Hilfe jeder dieser Funktionen, wenn sie über die ganze Zeit-Skala exakt bekannt ist,

das gesamte lineare Verhalten*) beschreiben kann und daß somit jede der angeführten Funktionen aus jeder anderen berechnet werden kann.

Neben diesen unmittelbar meßbaren phänomenologischen Funktionen werden noch zwei andere zur Beschreibung des linearen visko-elastischen Verhaltens verwendet, nämlich das Relaxationsspektrum $L(\tau)$ und das Retardationsspektrum $M(\tau)$. Die erste dieser Funktionen ist bequemer für die Beschreibung des Verhaltens bei vorgeschriebener Deformation, die zweite bei vorgeschriebener Spannung. Wir werden die weitere Behandlung auf das Relaxationsspektrum beschränken. Die Theorie des Retardationsspektrums ist ganz analog, wenn Spannung und Deformation umgetauscht werden.

Definitionsgemäß hängt das Relaxationsspektrum folgendermaßen mit der Relaxationsfunktion zusammen

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t/\tau} L(\tau)\, d \ln \tau = \int_{0}^{+\infty} e^{-t/\tau} G(\tau)\, d\tau \quad [1]$$

wo $L(\tau)$ das Spektrum in der logarithmischen und $G(\tau)$ in der gewöhnlichen Zeitskala darstellt. Mit dem Superpositionsprinzip berechnet man dann folgenden Zusammenhang mit den Funktionen $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$

$$E'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau)\, d \ln \tau \quad [2]$$

$$E''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} L(\tau)\, d \ln \tau \quad [3]$$

Das Spektrum ist nicht direkt meßbar, sondern muß aus gemessenen phänomenologischen Funktionen mit Hilfe der angeführten Gleichungen berechnet werden. Weil diese Berechnung nicht einfach und nur in grober Näherung möglich ist, ist die Bedeutung des Spektrums für eine phänomenologische Beschreibung gering.

Die Bedeutung des Spektrums tritt aber hervor, wenn man versucht, das viskoelastische Verhalten eines Materials thermodynamisch oder strukturell zu deuten. Aus Formel [1] ist ersichtlich, daß das Abklingen der Kraft bei konstanter Dehnung als eine Summe von Elementarprozessen beschrieben wird, die — jeder mit seiner eigenen Relaxationszeit τ — exponentiell abklingen. Das Spektrum $L(\tau)$ hat dann die Bedeutung einer „Intensität" dieser Elementarprozesse.

Will man also das visko-elastische Verhalten eines bestimmten Materials in Elementarprozesse zerlegen, so muß man das Spektrum betrachten. Wir werden also zuerst untersuchen, inwiefern das Spektrum als eine meßbare Funktion angesehen werden kann.

2. *Meßbarkeit der mechanischen Spektren*

Nachdem Alfrey (2), Andrews (3) und ter Haar (4) Näherungsformeln zur Berechnung des Spektrums aus Versuchsdaten angegeben hatten, hat Schwarzl (1, 5) das Problem der Meßbarkeit der Spektren eingehend diskutiert.

Er hat gezeigt, daß ganz allgemein die Güte der Näherung des Spektrums um so mehr zunimmt, je höhere Ableitungen der phänomenologischen Funktionen (also Ableitungen von E nach t und von E' bzw. E'' nach ω) man zur Berechnung verwendet. Natürlich nimmt auch die Genauigkeit der Näherung mit zunehmender Meßgenauigkeit zu. Da nun die Meßgenauigkeit der höheren Ableitungen beim heutigen Stand der Versuchstechnik wesentlich geringer ist als die der Funktionen selbst, können heute die Spektren nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden.

Quantitativ kann man die erreichbare Genauigkeit mit dem Begriff des Auflösungsvermögens $\log \alpha$ fassen. Hierunter verstehen wir den Abstand auf der $\log \tau$-Skala, der zwischen zwei gleich hohen Maxima mindestens bestehen soll, damit sie als zwei gesonderte Prozesse unterschieden werden können. Im Idealfall unendlicher Genauigkeit wäre also $\log \alpha = 0$. In der Praxis hängt $\log \alpha$ ab sowohl von der gemessenen Größe wegen der dazugehörigen Näherungsformel als auch von der Meßgenauigkeit dieser Größe. Wir nennen die aufeinanderfolgenden Näherungen, berechnet aus den Abgeleiteten von $E(t)$. L_1, L_2, L_3, L_3 ist also die Näherung des Spektrums, berechnet aus der gemessenen Größe $\partial^3 E / \partial t^3$. Die Näherungen, berechnet aus den Abgeleiteten von $E'(\omega)$ nennen wir L'_1, L''_2 usw., die aus $E''(\omega) L''_0$ und aus den Abgeleiteten von $E''(\omega)$ L''_1, L''_2 usw. Schwarzl hat gezeigt, daß von den von $E'(\omega)$ berechneten Näherungen nur die ungeraden, also L'_1 und L'_3 usw., zu verwenden sind, dagegen von $E''(\omega)$ nur

*)Wir beschäftigen uns in diesem Bericht nur mit dem linearen Verhalten, also mit dem Verhalten bei Deformationen, die so klein sind, daß Proportionalität zu den Spannungen gilt.

die geraden, also L''_0, L''_2 usw. In der Abb. 1 wird das Auflösungsvermögen log α (in Dekaden) der verschiedenen Näherungen gegen die Versuchsgenauigkeit A (in Prozenten) aufgetragen. Man sieht, daß bei gleicher Meßgenauigkeit das Auflösungsvermögen zunimmt mit zunehmender Ordnung der Näherung. Wenn wir Näherungen gleicher Ordnung vergleichen sind die Näherungen, erhalten aus dynamischen Meßgrößen $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ genauer als die, erhalten aus statischen Meßgrößen $E(t)$

Das Messen von Abgeleiteten der phänomenologischen Größen ist aber bis heute nicht mit größerer Genauigkeit möglich, so daß zur Zeit die Messung der Dämpfung, also von $E''(\omega)$, noch als die direkteste Methode zur Bestimmung eines Spektrums angesehen werden kann, während die mehr indirekten Bestimmungen über die Abgeleiteten der Moduli noch kaum genauere Resultate zu liefern scheinen. Dies bedeutet aber, daß das Auflösungsvermögen von L''_0 dem heutigen Stand der Versuchstechnik entspricht, daß also, wenn die Dämpfung mit 20 % Genauigkeit gemessen werden kann, das Auflösungsvermögen von Relaxationsspektren 1,24 Dekaden beträgt. Es können also zwei gleichhohe Maxima nur dann voneinander unterschieden werden, wenn sie wenigstens 1,24 Dekaden Abstand voneinander besitzen. Das heißt, daß Relaxationsspektren nur mit erheblicher Ungenauigkeit bestimmt werden können. Im Prinzip scheint es uns jedoch erlaubt, das Spektrum als eine meßbare Größe aufzufassen, und es sollte eine Aufgabe der Experimentalphysiker sein, Methoden auszuarbeiten, um diese Größe mit immer besserer Genauigkeit zu bestimmen.

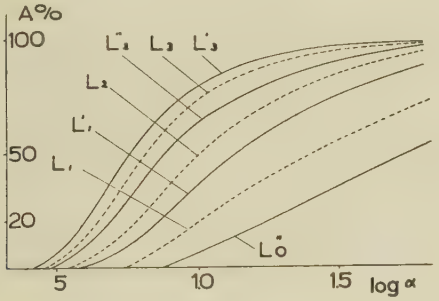


Abb. 1

3. *Thermodynamische Deutung der Spektren*

Für die thermodynamische Deutung des visko-elastischen Verhaltens muß zunächst festgestellt werden, ob man adiabatische oder isotherme Vorgänge betrachtet. Experimentell ist es schwierig, die Sachlage in dieser Hinsicht zu beeinflussen. Bei den meisten Versuchen werden sich für kurze Zeiten nach einer Formänderung Temperaturdifferenzen einstellen, die sich in längeren Zeiten infolge der Wärmeleitfähigkeit des Materials wieder ausgleichen werden. Wenn ein bestimmtes Probestück also eine mittlere Zeit τ_w zum Wärmeausgleich benötigt, können Versuche in Zeiten kürzer als τ_w als adiabatisch, dagegen Versuche über Zeiten länger als τ_w als isotherm betrachtet werden. Wenn man also aus dem visko-elastischen Verhalten eines bestimmten Materials auf eine Anzahl Elementarprozesse mit Relaxationszeiten τ_1, $\ldots\tau_i\ldots$ schließen will, wird man als einen dieser Elementarprozesse den Wärmeausgleich mit der Relaxationszeit τ_w finden. Jedoch nimmt dieser Elementarprozeß eine besondere Stellung ein, weil die Relaxationszeit τ_w von den Abmessungen des Probestückes abhängt, also keine echte Materialeigenschaft darstellt. Wir werden vorläufig nur Experimente betrachten, die viel länger als τ_w dauern. Wir nehmen also an, daß sich bei jeder Messung Temperaturgleichgewicht eingestellt hat.

3.1. *Visko-elastisches Verhalten bei einer einzigen Temperatur*

Staverman und Schwarzl (6) haben das visko-elastische Verhalten folgendermaßen mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse (7) behandelt. Die Tatsache, daß im isothermen Relaxationsversuch bei konstanter Form und Temperatur eines Probestückes die Spannung im Material abnimmt, beweist, daß die äußeren Parameter allein den Zustand des Materials nicht vollständig beschreiben. Offenbar spielen sich im Material Prozesse ab, deren Verlauf mit zusätzlichen inneren Parametern beschrieben werden muß. Unsere Kenntnis der chemischen Konstitution dieser visko-elastischen Materialien, die ja sämtlich von hochmolekularem Bau sind, läßt die Natur dieser Prozesse und damit die der Parameter qualitativ verstehen. Es handelt sich hier um Streckung bzw. Schrumpfen, Knäuelung oder Entknäuelung größerer und kleinerer Kettenteile der molekularen Ketten. Es kommen auch Biegungen von Valenzwinkeln oder gar Streckungen von Atomabständen in Frage, obwohl man erwartet,

daß derartige Spannungen sich sehr schnell ausgleichen werden.

Wenn man die Konfiguration aller Atome in jedem Moment des totalen visko-elastischen Vorganges kennen würde, könnte man die inneren Parameter und ihren Verlauf mit der Zeit genau angeben. Für die thermodynamische Behandlung genügt es aber festzustellen, daß es eine Zahl innere Parameter $\xi_1 \ldots, \xi_i \ldots$ gibt, deren Werte in jedem Augenblick den Zustand des Materials vollständig bestimmen. Wir können diese Parameter so wählen, daß sie im Gleichgewicht sämtlich Null werden.

Weil wir uns nur mit linearen Erscheinungen befassen, können wir sogleich ganz allgemein für den Überschuß der freien Energie schreiben

$$\Delta F = F - F_0 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_k b_{ik} \xi_i \xi_k \qquad [4]$$

worin F_0 die freie Energie im Gleichgewicht ist und die b_{ik} Materialkonstanten sind. Außerdem muß auch ganz allgemein für die Änderungsgeschwindigkeit der Parameter im linearen Relaxationsversuch gelten

$$\dot{\xi}_i = \frac{d\,\xi_i}{dt} = \sum_k d_{ik}\, \xi_k, \qquad [5]$$

da ja diese Geschwindigkeiten im Gleichgewicht sämtlich verschwinden müssen.

Da die ξ ganz willkürlich gewählt worden sind, kann man statt dieser Parameter jede beliebige Kombination verwenden, z. B.

$$\gamma_\mu = \sum_i A_{\mu i} \xi_i \qquad [6]$$

I. allg. gelten dann für die neuen Parameter analoge Gleichungen wie [4] und [5], nämlich

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu b^{\gamma}_{\mu\nu} \gamma_\mu \gamma_\nu \qquad [7]$$

und

$$\dot{\gamma}_\mu = \sum_\nu d^{\gamma}_{\mu\nu} \gamma_\nu \qquad [8]$$

wo $b^{\gamma}_{\mu\nu}$ und $d^{\gamma}_{\mu\nu}$ mit [4], [5] und [6] aus den b_{ik} und $A_{\mu i}$ berechnet werden können.

Meixner (8) hat nun angegeben, daß es unter den vielen möglichen Sätzen von Parametern γ einen gibt mit der besonderen Eigenschaft daß

$$b_{\mu\nu} = 0 \text{ für } \mu \neq \nu \qquad [9]$$

und

$$d_{\mu\nu} = 0 \text{ für } \mu \neq \nu \qquad [10]$$

Nennen wir die übrigen bleibenden Koeffizienten

$$b_{\mu\mu} = c_\mu \qquad [11]$$

und

$$d_{\mu\mu} = -\frac{1}{\tau_\mu} \qquad [12]$$

dann bekommen wir aus [7] und [8]:

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_\mu c_\mu \gamma_\mu^2 \qquad [13]$$

und

$$\dot{\gamma}_\mu = -\frac{1}{\tau_\mu} \gamma_\mu \qquad [14]$$

oder

$$\gamma_\mu = \gamma_\mu (0)\, e^{-t/\tau_\mu} \qquad [15]$$

wobei anzumerken ist, daß [15] sowie [8] und [5] nur für den Relaxationsversuch gelten.

Wir wollen die γ's, die [13] und [14] gehorchen, die „quasi-unabhängigen Parameter" nennen und die zugehörigen inneren Prozesse die „quasi-unabhängigen Elementar-Prozesse".

Wir können noch über die Einheiten der γ verfügen. Wir wählen diese so, daß

$$\left(\frac{d\gamma}{d\lambda}\right)_t = 1, \qquad [16]$$

wobei λ die Dehnung oder Deformation darstellt. Das heißt also: die Einheiten der Parameter γ werden so gewählt, daß bei momentaner Deformationsänderung $d\lambda$ alle γ im selben Augenblick $d\lambda$ Einheiten größer werden.

Im Relaxationsversuch wird zur Zeit $t = 0$ die Deformation λ_0 momentan hervorgerufen. Die Spannung beträgt zur Zeit $t = 0$

$$\sigma (0) = E \lambda_0 \quad E = E (0), \qquad [17]$$

wobei E der Modul ist, und die freie Energie ist makroskopisch:

$$\Delta F = \int_0^{\lambda_0} \sigma\, d\lambda = \frac{1}{2} E \lambda_0^2 \qquad [18]$$

Wegen [16] sind für $t = 0$ aber alle $\gamma = \lambda$ also mikroskopisch wird die freie Energie mit [13]

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_\mu c_\mu \lambda_0^2 \qquad [19]$$

Also ist

$$E = \sum_\mu c_\mu \qquad [20]$$

das heißt c_μ ist der Beitrag vom μ-ten quasi-unabhängigen Elementarprozeß zum Modul. Wie machen sich die Elementarprozesse bemerkbar? Man kann diese Prozesse nach zunehmender Relaxationszeit τ_μ gliedern und zu jedem τ-Wert den zugehörigen c-Wert aufzeichnen. Man bekommt dann eine Funktion c von τ und wir wollen

zeigen daß diese Funktion identisch ist mit dem Relaxationsspektrum. Die makroskopische Spannung ist immer:

$$\sigma = \frac{dF}{d\lambda} \qquad [21]$$

oder mit [13] und [16]

$$\sigma = \sum_{\mu} c_\mu \gamma_\mu \frac{\partial \gamma_\mu}{\partial \lambda} = \sum_{\mu} c_\mu \gamma_\mu \qquad [22]$$

Im Relaxationsversuch gilt aber [15], also ist

$$\sigma(t) = \sum_{\mu} c_\mu \gamma(0)\, e^{-t/\tau}\, \mu = \lambda_0 \sum_{\mu} c_\mu\, e^{-t/\tau_\mu},$$

und da definitionsgemäß $\sigma(t) = \lambda_0 E(t)$ ist, finden wir mit [20] und [1]

$$\sum_{\mu} c_\mu\, e^{-t/\tau\mu} = \int_0^\infty e^{-t/\tau}\, G(\tau)\, d\tau \qquad [23]$$

Wir können das Integral als eine Summe über kleine Bereiche konstanter $G(\tau)$ auffassen und sehen dann, daß c_μ identisch ist mit der Intensität des Relaxationsspektrum in der Nähe von τ_μ. Wir haben im Abschnitt 2 gezeigt, daß die Intensität des Spektrums als eine prinzipiell meßbare Größe betrachtet werden kann und somit sind auch die c_μ im Prinzip meßbar. Die Intensität des Relaxationsspektrums in einem bestimmten Zeitbereich τ_μ bis $\tau_\mu + \delta$ bedeutet also den Beitrag der Elementarprozesse mit Relaxationszeiten zwischen τ und $\tau + \delta$ zur freien Energie der Deformation.

Zwei weitere Folgerungen lassen sich aus diesen Betrachtungen ziehen. Die erste ist, daß in einem Relaxationsversuch mit

$$\sigma(t) = \lambda_0 E(t)$$

der Verlauf der freien Energie gegeben wird durch

$$F(t) = {}^1/_2\, \lambda_0^2\, E(2t) \qquad [24]$$

wovon man sich durch Einsetzen von [15] in [13] und Berücksichtigung von [1] und [23] leicht überzeugt. In einem isothermen Relaxationsversuch wird die freie Energie zur Zeit t gegeben durch die Relaxationsfunktion nicht zur selben Zeit t, sondern zur Zeit $2t$.

Die zweite Folgerung ist, daß die c_μ freie Energien der Elementarprozesse vorstellen und daß man somit aus der Temperaturabhängigkeit der c_μ die mit den Elementarprozessen verbundenen Energien und Entropien bestimmen könnte. Dies wäre sehr wichtig für die strukturelle Deutung der Elementarprozesse.

3.2 *Temperaturabhängigkeit des visko-elastischen Verhaltens*

Wenn man das Relaxationsspektrum eines Materials bei der Temperatur T vergleicht mit dem bei der Temperatur $T + dT$ so sieht man daß die Maxima verschoben und oft auch höher oder niedriger geworden sind. Die Verschiebung in der Zeitskala gibt an, wie stark die inneren Prozesse durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden und könnte nur durch eine kinetische Betrachtung quantitativ erfaßt werden. Die Erhöhungen bzw. Erniedrigungen der Maxima haben aber thermodynamische Bedeutung. Da, wie wir sahen, die Intensität des Spektrums korrespondiert mit der freien Energie (f_μ) der Prozesse im betreffenden Zeitbereich, könnte man erwarten, daß aus diesen Intensitätsänderungen sogleich die Energien u_μ und Entropien s_μ der Elementarprozesse entnommen werden könnten etwa mit Gleichungen wie

$$\frac{df_\mu}{dT} = -s_\mu \qquad [25]$$

$$f - T\frac{df_\mu}{dT} = u_\mu \qquad [26]$$

Hier stößt man aber auf große Schwierigkeiten. Die Intensitäten des Spektrums korrespondieren mit freien Energien von Elementarprozessen, die bei einer bestimmten Temperatur quasi-unabhängig sind. Sie sind aber nicht wirklich unabhängig voneinander, und bei einer anderen Temperatur können andere Prozesse quasi-unabhängig sein. Das heißt nicht nur die c_μ und τ_μ hängen von der Temperatur ab, sondern auch die $A_{\mu i}$ und die Änderungen der $A_{\mu i}$ können das Spektrum geradeso stark oder stärker beeinflussen wie die Änderungen der c_μ oder τ_μ. Ich habe versucht (9) zu beweisen, daß die Änderungen der $A_{\mu i}$ bei kleineren Temperaturveränderungen in erster Näherung das Spektrum nicht beeinflussen sollten, aber das ist mir nicht gelungen. So lange keine bestimmten Aussagen über die Änderungen der $A_{\mu i}$ gemacht werden können, erscheint eine thermodynamische Deutung von der Temperaturabhängigkeit des visko-elastischen Verhaltens verfrüht.

3.3 *Experimentelle Kontrolle der Thermodynamischen Theorie*

Eine Gleichung wie [24] kann nicht experimentell kontrolliert werden, da es keinen unabhängigen Weg gibt, die freie

Energie eines einem visko-elastischen Vorgang unterliegendem Probestückes zu bestimmen. Wenn man aber mittels der Temperaturabhängigkeit die freie Energie in innere Energie und Entropie zerlegt hat, kann man im Prinzip eine Kontrolle ausführen durch Bestimmung der entwickelten Wärme als Funktion der Zeit. Eine solche Messung erscheint sehr schwierig durchzuführen, jedoch kann man hier die Ausführungen zu Beginn des dritten Abschnittes verwenden: Wenn es gelingt die „Wärmeausgleich-Relaxationszeit" τ_w als Funktion der Abmessungen des Probestückes zu bestimmen, dann kann man, wenn noch zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit des Materials bekannt ist, die lokalen Wärmetönungen berechnen.

4 *Beispiele*

Beispiele einiger experimentell bestimmter mechanischer Spektren sind die Resultate von Untersuchungen an mehreren Derivaten und Modifikationen von Polymethacrylsäure-methylester aus unserem Institut. Bei diesen Untersuchungen wurden die Dämpfungskurven gemessen, die, wie oben angeführt als Annäherungen zum Spektrum betrachtet werden können. In Übereinstimmung mit dem Befund von Schmieder und Wolf (11) an Polymethacrylsäure-methylester wurden für diese Materialien zwei gesonderte Maxima, im Einzelfall sogar drei Maxima, gefunden.

Im Gegensatz zu der vielfach angenommenen Gültigkeit einer gleichmäßigen Zeit-Temperaturverschiebung des gesamten Spektrums, verschieben sich die verschiedenen Maxima bei Temperaturerhöhung mit verschiedener Geschwindigkeit.

Merkwürdig ist weiter, daß Einführung von Gruppen, die die Kettenbeweglichkeit vergrößern, sowie auch von polaren, raumerfüllenden oder brückenformenden Gruppen, eine Erniedrigung der Dämpfung verursacht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen vermuten, daß das sekundäre Dämpfungsmaximum mit der Drehbarkeitshinderung durch die Methylseitenkette zu tun hat.

Eine Erhöhung des Dämpfungsmaximums ohne Verschiebung wird durch Zusatz von Weichmacher hervorgerufen. Dies ist überraschend, da man erwarten würde, daß Weichmacher in erster Linie die innere Viskosität erniedrigen würde, was eine Verschiebung des Maximums zufolge haben sollte. Die Erhöhung ohne Verschiebung muß bedeuten, daß mehr freie Energie im entsprechenden Elementarprozeß aufgespeichert wird, ohne daß die Relaxationszeit des Prozesses sich merklich ändert. Es ist bestimmt möglich, diese Erscheinung qualitativ zu erklären, aber es ist doch unerwartet, daß gerade Zusatz eines Fremdstoffes diese Dämpfungserhöhung und damit auch eine Erhöhung der Intensität des Spektrums bewirkt.

Literatur

1) Leadermann, H., Elastic and Viscous Properties of Filamentous Materials (Washington 1943).
2) Alfrey, T., Mechanical Behaviour of High Polymers (New York 1948).
3) Andrews, R. D., Ind. Eng. Chem. **44**, 707 (1952)
4) Haar, D.ter, Physica **76**, 719, 738, 839 (1950).
5) Schwarzl, F., Proc. Rheol. Congr. (Oxford 1953); auch: Schwarzl, F. und A. J. Staverman erscheint in Appl. Sci. Res.
6) Staverman, A. J. and F. Schwarzl, Proc. Roy Soc. A'dam **B 55**, 474, 486 (1952).
7) Groot, S. R. de, Thermodynamics of irreversible Processes (Amsterdam 1951).
8) Meixner, J., Z. Naturforschg. **4a**, 594 (1949).
9) Staverman, A. J., Proc. Rheol. Congr. (Oxford 1953).
10) Heyboer, J, P. Dekking und A. J. Staverman, Proc. Rheol. Congr. (Oxford 1953).
11) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid Z. **127**, 65 (1952).

Diskussion

Diskussionsleiter: J. Meixner (Aachen)

H. Kneser (Stuttgart). Ich möchte darauf hinweisen, daß dieses $\partial E'/\partial \omega$ bei Dispersionsmessungen im Ultraschallgebiet gerade neuerdings gemessen wurde, indem man zwei verschiedene Frequenzen gleichzeitig einstrahlt.

A. J. Staverman (Delft). Im Prinzip messen Sie auf diese Weise auch das Spektrum. Jedoch ist es besser, die logarithmische Abgeleitete $d E'/d \ln \omega = \omega \cdot dE'/d\omega$ zu verwenden, zumindest wenn man mit einer logarithmischen Zeitachse arbeitet. E' ist dabei nicht die Schallgeschwindigkeit, sondern der Modulus, also proportional dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). Ich möchte die Situation in der spektralen Analyse nicht als so völlig hoffnungslos betrachten. Gewiß wird es wesentlich höheren experimentellen Aufwand erfordern, als wir ihn bisher besitzen, um Prozesse mit „zu dicht liegenden" Relaxationszeiten sicher herausschälen zu können. Mir scheint ein gewisser analoger Fall die Analyse von röntgenamorphen Strukturen zu sein. Während man früher geneigt war, beim Auftreten „verwaschener" Ringe kaum Schlußfolgerungen zu ziehen, hat man inzwischen gelernt — mindestens in einigen Fällen — sogar recht exakte Folgerungen zu gewinnen. Ich denke hierbei an die Streuung von Gasen, wie sie von Debye und Mitarbeitern analysiert wurde, allerdings mit erheblich größerem Aufwand, als man es von der Bestimmung der Gitterparameter bei Kristallen her kennt.

Vielleicht kann man sagen, daß es z. B. wichtig wäre zu entscheiden, ob eine Verschmierung oder zwei zu nahe zusammenliegende, doch singuläre Relaxationsmechanismen vorliegen. Die Entscheidung wird man, wenn die Meßgenauigkeiten sonst sich nicht höher treiben lassen, auf Umwegen erreichen können, z. B. durch Manipulationen: strukturelle Veränderungen oder Verdünnung des Systems oder andere geeignete Eingriffe, die solche isolierte Relaxationszeiten weiter auseinanderrücken lassen, vielleicht auch durch den Weg über die Temperaturdispersion.

F. Schwarzl (Delft). Das ist eine Frage der experimentellen Technik. Wenn ich z. B. die Dämpfung, die als die Approximation L_o'' angedeutet ist, sehr genau messen kann, dann kann ich die zweite Ableitung der Dämpfung als Korrekturglied hinzufügen und so eine höhere Approximation gewinnen. Es gibt also zwei Möglichkeiten, um weiterzukommen. Entweder ich kann unmittelbar höhere Abgeleitete messen — wenn das mit genügend hoher Genauigkeit gelingt — oder aber ich kann die einfache Kurve so genau messen, daß ich aus dieser Kurve höhere Abgeleitete auf irgend eine Weise, durch Berechnung oder auf graphische Weise erhalten kann.

E. Hückel (Marburg/L.). Sie haben doch eine lineare Gleichung zwischen den $\dot{\xi}$ und den ξ. Was Sie bestimmen, sind experimentell die d_{ik}, woher erhalten Sie die c_μ? Sie gehen doch aus von der Transformation der quadratischen Form auf Hauptachsen.

J. Staverman (Delft). Die ξ sind irgendwelche die Konfiguration beschreibenden Parameter, von denen ein Chemiker erwartet, daß sie unabhängig sein werden, z. B. Orientierung, Kristallisation usw. Jedoch mißt der Physiker die Parameter, die sich tatsächlich unabhängig benehmen. Wenn er einen Relaxationsversuch macht, mißt er eine abnehmende Kraft, die sich als eine Summe von Exponentialfunktionen schreiben läßt:

$$K = \sum_i k_i \, e^{-t/\tau_i}$$

Ich habe nun gezeigt, daß die k_i identisch sind mit den c_μ der Thermodynamik.

E. Hückel (Marburg/L.). Das c_μ- und das k_i-System sind doch ganz verschiedenartig, letztere sind doch z. B. rein phänomenologische Koeffizienten.

J. Staverman (Delft). Nicht direkt. Man hat ja zwei Systeme. Was man eigentlich mißt, ist das Spektrum. Nun habe ich mich gefragt: wie kommt das Spektrum in die Thermodynamik hinein? Ich habe gesagt, es gibt irgendwelche inneren Parameter, die so zusammenhängen, wie Verformungen mit ihrer Geschwindigkeit. Die inneren Parameter kann ich nicht messen. Ich sehe aber, daß aus diesen Parametern die anderen entstehen, und das sind meßbare Größen. Ich setze voraus, daß es wirklich Parameter gibt, die sich so verhalten.

E. Hückel (Marburg). Das weiß ich doch von vornherein nicht.

B. Gross (Rio de Janeiro). Hier wurde von den approximativen Methoden der Analyse gesprochen. Ich möchte bemerken, daß meines Erachtens die analytischen Methoden in einer Weise ausgebaut werden können, daß sie sich auch für numerische Rechnungen bequem anwendbar erweisen. Bei der analytischen Methode werden die Meßpunkte durch eine analytische Funktion oder eine Reihe geeigneter solcher Funktionen möglichst gut angenähert. Das ist doch ein Verfahren, das in allen Gebieten der Physik üblich ist. Im vorliegenden Fall hat man dagegen eingewendet, daß hierdurch das Spektrum an einer Stelle abhängig gemacht wird von der Art, wie die gerade gewählte analytische Funktion oder Funktionenfolge die Meßdaten in das von der Messung nicht erfaßte Gebiet extrapoliert. Nun, eine Abhängigkeit zwischen dem Wert des Spektrums an einer Stelle und dem Verlauf der experimentell gemessenen Kurven über die ganze Zeit- oder Frequenzskala besteht in der Tat, sie ist in den Grundgleichungen selbst begründet. Es ist eben im Prinzip nicht allgemein möglich, aus einer mit beschränkter Genauigkeit in einem beschränkten Meßintervall durchgeführten Messung das Spektrum an irgendeiner Stelle mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. Hieran ändern meines Erachtens auch die üblichen approximativen Methoden nichts. Im Grunde bedeuten diese Methoden ja auch eine Extrapolation. Der Beitrag, der von dem von der Messung nicht erfaßten Intervall herrührt, wird mehr oder weniger willkürlich abgeschnitten. Wenn man andererseits die Meßpunkte mittels analytischer Funktion extrapoliert, ist man nicht daran gebunden, nur rein mathematische Erkenntnisse zu verwerten. Es gehen hier Annahmen über den zu erwartenden Verlauf der Meßkurven bei recht hohen und recht niedrigen Frequenzen oder Zeiten ein. Dies erscheint auch durchaus berechtigt. Um kurz zusammenzufassen: die Meßergebnisse enthalten eine gewisse Menge Information. Wie wird diese Information am besten verwertet, durch die oben skizzierte analytische oder durch die früher erwähnte approximative Methode? Diese Frage scheint mir einfach noch nicht gebührend geklärt zu sein. Einstweilen scheint mir kein Grund vorzuliegen zu der Annahme, daß die analytische Methode die ungünstigere ist.

F. Schwarzl (Delft). Ich bin vollkommen mit Ihnen einig, wenn Sie sagen, daß es unmöglich ist, aus einer endlichen Anzahl von Messungen das Spektrum genau zu bestimmen. Das folgt aus der allgemeinen Theorie und es folgt ja eigentlich auch aus der Tatsache der Approximation. Denn wenn das Spektrum wirklich exakt bestimmt werden soll, müßte man theoretisch bis zu unendlich hohen Ableitungen gemessen haben. Und das ist natürlich auch wieder eine unendlich große Anzahl von Messungen. Insofern deckt sich also diese Aussage mit der allgemeinen Theorie. Es ist lediglich die Frage, welche der beiden Approximationen, die durch analytische Bearbeitung und Laplacetransformation, oder die hier vorgeschlagene Methode, eine bessere Konvergenz zeigt und eine bessere Näherung für das wirkliche Spektrum darstellt. Es scheint uns, daß diese Frage nur aus der praktischen Erfahrung heraus beantwortet werden kann.

J. Meixner (Aachen). Wenn man einen „2,5fachen Maxwell" hat, der sich in einem Kasten befindet, so daß man nur von außen herangehen kann und man die Dämpfungskonstanten oder die Relaxationszeiten dieses Modells mißt, so liegt bezüglich des Auflösungsvermögens dieselbe Situation vor. Man könnte aber natürlich versuchen, in den Kasten etwas hereinzubringen, nämlich irgendwelche trägen Massen. Dann wird die Situation völlig anders: denn damit fügt man zu den beiden Relaxationszeiten noch Imaginärteile hinzu, die man durch geeignete Wahl der trägen Massen beliebig groß machen kann, so daß die Relaxationszeiten zusammen mit den Imaginärteilen wesentlich anders und damit vielleicht besser aufgelöst werden können. Es wäre jetzt die Frage, ob man bei den molekularen Mechanismen auch so etwas anbringen könnte. Ich glaube es eigentlich nicht recht.

F. H. Müller (Marburg/L.). Bei der dielektrischen Dispersion glaubte man zeitweilig, daß sich Trägheit und damit der Übergang zum Resonanzfall experimentell hätte feststellen lassen*) — Es hat sich jedoch in allen diesen Fällen bisher erwiesen, daß diese Effekte durch Nichtberücksichtigung irgendwelcher Schalt-Residuen vorgetäuscht sind, wie Herr Schmelzer zeigt**). Und die Trägheiten müßten wohl sozusagen im Systeminnern angebracht werden können, wenn man zusätzliche Aussagen haben will.

A. J. Staverman (Delft). Bei sehr hohen Frequenzen kommt man in einen Frequenzbereich, bei dem Trägheit mitspielt.

J. Meixner (Aachen). Aber da ist man über den Bereich der eigentlichen Relaxation hinaus.

A. J. Staverman (Delft). Wenn wir aber die Temperatur erniedrigen, da kommt alles in einen Frequenzbereich, bei dem Trägheit nicht mitspielt.

F. Schwarzl (Delft). Mit den Massenanhängen ist man nicht frei; denn die hängen an ganz bestimmten Gruppen, und diese haben ganz bestimmte Relaxationszeiten.

J. Meixner (Aachen). Den Begriff Masse muß man hier natürlich mit Anführungszeichen versehen. Man müßte versuchen, aus der gewöhnlichen Relaxation einen Mechanismus der Resonanzrelaxation zu machen.

A. J. Staverman (Delft). Im Prinzip sollte man finden, daß bestimmten Elementarprozessen eine bestimmte Masse zugeordnet wird. Das könnte man durch chemische Substitution mit einer schweren oder mit einer leichten Masse näher deuten.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Kernresonanz als Übergang zum Resonanzfall ist hier kein geeignetes Beispiel?

J. Meixner (Aachen). Mir scheint nicht, daß dies ein echtes Beispiel zur Resonanzrelaxation ist.

E. Jenckel (Aachen). Wenn schon von Modellen gesprochen wird, so möchte ich doch zur Ehrenrettung der Modelle sagen: wir gehen nicht so vor, daß wir zuerst ein Modell nehmen und hinterher dem Material die entsprechenden Eigenschaften andichten, sondern umgekehrt.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Die Matrix d_{ik} muß diagonalisiert werden, um die τ zu bestimmen. Aber ist es denn gesagt, daß dieselbe Transformation die b_{ik} auf Hauptachsen bringt?

J. Meixner (Aachen). Darf ich für Herrn Staverman vielleicht noch darauf erwidern: Man ist ja hier nicht auf orthogonale Diagonaltransformationen beschränkt, sondern kann beliebige affine Transformationen zulassen. D. h. dann im wesentlichen, daß Sie gleichzeitig zwei Ellipsen auf Hauptachsen transformieren, nämlich die Ellipse oder das Ellipsoid der freien Energie und das der Entropieerzeugung. Das kann man natürlich durch eine beliebige affine Transformation immer erreichen. Sie drücken die eine Ellipse zu einem Kreis zusammen, dann drehen Sie die andere so lange, bis die Hauptachsen mit den Koordinatenachsen übereinstimmen. Die simultane Hauptachsentransformation gibt damit zwei quadratische Formen ohne Produktglieder.

F. H. Müller (Marburg/L.). Zur Analyse ist es meist notwendig, das Frequenzspektrum über einen Bereich von so vielen Dekaden zu kennen, wie es meßtechnisch nicht erreichbar ist. So hatte ich in einer Arbeit über mechanische Dispersion, abgeschlossen 1944, veröffentlicht aus technischen Gründen erst ab 1948 (vgl. Kolloid-Z. 114, 1 (1949)), für ein Material „Mipolam" die Methode der Zusammensetzung von verschiedenen verschobenen Temperaturkurven angewandt. Ich wollte sie jedoch nur als ein Verfahren zur Gewinnung einer groben Übersicht gewertet sehen.

Diese Methodik der Zusammensetzung von Kurven liegt aber offenbar sehr nahe, und in gewissen Fällen scheint das Verfahren der „mastercurves", insbesondere ausgeführt durch Fitzgerald und Ferri, eine recht interessante Hilfe darzustellen. (Nachträglich schriftlich): Wir versuchen dieses Verfahren zur Zeit für dielektrische Messungen an Polyvinylacetat auf das Hauptmaximum anzuwenden. Wir glauben, hier Ergebnisse von Ferri und Mitarbeitern nicht ganz bestätigen zu können. (Noch unveröffentlichte Ergebnisse von O. Broens.)

F. Schwarzl (Delft). Die Temperaturverschiebung von Fitzgerald und Ferri beruht auf der Annahme, daß das ganze Spektrum bei Übergang zu einer anderen Temperatur sich in der logarithmischen Zeitachse parallel verschiebt, ohne seine Gestalt zu verändern. Das wird, so kann man erwarten, im allgemeinen zutreffen, wenn es sich nur um einen molekularen Prozeß handelt, auch wenn er etwas verschmiert ist, wie z. B. beim Übergang vom harten in den kautschukelastischen Zustand. Aber wenn man zwei verschiedene molekulare Prozesse hat oder mehr, dann ist es im allgemeinen natürlich so, daß jeder Molekularprozeß eine andere Aktivierungsenergie haben kann, besonders, wenn es chemisch gesehen ein anderer Prozeß ist. Sobald die Aktivierungsenergien unterschiedlich sind, kann die Methode nicht mehr angewandt werden, weil sich auch die Form der Kurven ändert; im Gegenteil, dann ist es sehr gefährlich. Wenn man nämlich auf Messungen diese Methode anwendet, kann es sein, daß ein sekundäres Maximum, das von vornherein gemessen worden ist, dann verschwindet, weil es durch die Methode vergewaltigt wurde. Dieser Fall ist tatsächlich aufgetreten: Tobolski hatte z. B. an Polymethylmethacrylat mit der Temperaturverschiebung eine „mastercurve" aufgenommen. Diese Kurve zeigt das zweite Maximum des Methacrylates nicht mehr. Wenn man aber die ursprünglichen Meßkurven anschaut, findet man noch die schwache Andeutung des sekundären Maximums, das also erst durch die Parallelverschiebung verschwunden ist. Es ist also Vorsicht geboten. Bei Polyisobutylen, glaube ich, geht die Temperaturverschiebung sehr gut. Dabei ist es auch gelungen, ein Spektrum über 18 Dekaden mit Hilfe der Zeit-Temperaturverschiebung aufzustellen. Dieses geht von 10^{-8} sec. bis zu ein paar Millionen Jahren, was natürlich experimentell nie gemessen werden kann.

E. Jenckel (Aachen). Es ist sicher richtig, daß verschiedene Mechanismen auch verschiedene Aktivie-

*) Ziegler, W., Physik.-Z. 35, 476 (1934).

**) Siehe z. B. F. H. Müller und Ch. Schmelzer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 25, 405ff. (1951).

rungswärmen haben; aber ich habe nicht ganz verstanden, warum dann eigentlich die Form der Verteilung geändert werden muß.

F. Schwarzl (Delft). Wenn die Zeit-Temperaturverschiebung gilt, dann ist der einzige Effekt einer Temperaturerhöhung die Parallelverschiebung des ganzen Spektrums in der logarithmischen Zeitachse nach kürzeren Zeiten zu, ohne daß das Spektrum eine Veränderung seiner Gestalt erleidet. Insbesondere bleibt z. B. auch der gegenseitige(logarithmische)Zeitabstand zweier Maxima unverändert. Wenn die Zeit-Temperatur-Verschiebung nicht gilt (verschiedene Aktivierungsenergien), so verschieben verschiedene Maxima sich auch verschieden stark und die gegenseitigen (logarithmischen) Zeitabstände der Molekularprozesse ändern sich. Dann ist die Methode von Ferri und Tobolsky nicht mehr anwendbar. Eine genauere Auseinandersetzung dieser Gedanken finden Sie in einer Arbeit von Herrn Staverman und mir (J. Appl. Phys. **23**, 838, 1952).

J. Meixner (Aachen). Es scheint mir doch so, daß die Kombination von Temperaturvariation und Frequenzmessung dazu dienen kann, Maxima, die bei einer Temperatur noch ziemlich nahe liegen, auseinander zu nehmen. Insofern kann man vielleicht in gewissen Fällen das Auflösungsvermögen etwas steigern.

F. Schwarzl (Delft). Sicher, die Relation zwischen Zeit und Temperatur wäre ein gutes Hilfsmittel, aber man darf nicht von vornherein die Frequenzvariation durch eine Temperaturvariation ersetzen.

B. Gross (Rio de Janeiro). Ich möchte hier bemerken, was eigentlich bekannt sein dürfte, daß bei der Darstellung der Ergebnisse von Relaxationsmessungen durch eine „mastercurve" nur der Name neu ist. Schon 1914 hat K. W. Wagner die Kapazitäts- und Stromwerte, welche er bei seinen dielektrischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen erhielt, durch eine Verschiebung längs der logarithmischen Frequenz- oder Zeitachse ineinander übergeführt und damit eine Kurve für eine reduzierte Temperatur erhalten, welche man heute „mastercurve" nennen würde.

Aus der Schwedischen Holzforschungsanstalt, Stockholm

Zur statistischen Behandlung von Relaxationsprozessen*)

Von J. Kubát

(Eingegangen am 7. August 1953)

Der Verfasser hat früher über eine einfache Relaxationsformel berichtet, welche die Grundzüge nicht-Maxwellscher Relaxationen gut beschreibt. Die Formel wurde dabei in formaler Weise statistisch gedeutet. Hier werden die Grundzüge dieser Betrachtungsweise sowie die wichtigsten Eigenschaften dieser Relaxationsformel nochmals in Kürze besprochen. Es werden auch Entspannungen mit geringer Anfangsspannung behandelt, bei welchen man bekanntlich mit der Annahme einer mit der Spannung variierender Aktivierungsenergie nicht auskommen kann. Schließlich wird der den statistischen Ausführungen entsprechende Relaxationsmechanismus besprochen, der durch das Auftreten von mehrfachen Spannungssprüngen gekennzeichnet ist. Die statistische Betrachtungsweise umfaßt nicht nur die hier behandelte mechanische Relaxation; sie kann nach kleinen Abänderungen auch auf andere Abklingungserscheinungen übertragen werden.

Einleitung

Die bisher bekannten experimentellen Tatsachen zeigen, daß in den meisten festen Körpern die Entspannung nicht nach dem Gesetz von Maxwell (1) geschieht, sondern nach einer von Trouton und Rankine (2) aufgestellten empirischen Formel, nach der die Spannung linear mit dem Logarithmus der Zeit abnimmt. Dasselbe Gesetz gilt auch, wenn die Anfangsspannung des Relaxationsverlaufes sehr klein ist. Einer solchen nicht-Maxwellschen Relaxation entspricht nicht ein linearer sondern ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Spannungsabklingens und der Spannung. Dieser Umstand wird entweder durch die Hypothese der Relaxationsspektra oder durch die reaktionskinetische Theorie (3) erklärt. Die hypothetischen Spannungssprünge, in welche man sich die Entspannung eingeteilt denkt, sind in beiden diesen Hypothesen voneinander unabhängig. Die exponentielle Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit von der Spannung wird nach der reaktionskinetischen Theorie durch Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel von der Spannung erklärt. Andererseits kann diese Theorie nicht den Umstand erklären, daß Entspannungen mit beliebig kleinen Anfangsspannungen nicht-Maxwellsch sind, obwohl hier die Einwirkung der Spannung auf die Aktivierungsenergie sicher zu vernachlässigen wäre. Es wird hier gezeigt, daß die unten hergeleitete Relaxationsformel diese Erscheinung zu beschreiben vermag. Diese Formel kann aus den üblichen Gleichungen der Literatur

*) Man vergleiche hierzu die frühere Arbeit: J. Kubát, Kolloid-Z. **129**, 73 (1952).

extrapoliert werden und ist daher als ein Relaxationsansatz zu betrachten.

In formaler Weise wird diese Formel auf statistischem Wege gedeutet. Im Gegensatz zu der reaktionskinetischen Theorie wird angenommen, daß die hypothetischen Spannungssprünge nicht unabhängig voneinander sind, andererseits wird von den Änderungen der Aktivierungsenergie abgesehen. Der gegenseitigen Beeinflussung der Spannungssprünge wird dadurch Rechnung getragen, daß die a priori Wahrscheinlichkeit für einen Spannungssprung, in einem gewissen Zeitelement einzutreffen, eine lineare Funktion der in diesem Element schon eingetroffenen Sprünge ist. Es wird also die Entspannung als eine Verteilung von Spannungssprüngen auf die Zeitkoordinate betrachtet, der Behandlung einer Gleichgewichtsverteilung in der statistischen Thermodynamik ähnlich.

Das statistische Relaxationsmodell

Angewandte Bezeichnungen:

f = Spannung

t = Zeit

$\dot{f} = df/dt$

Die totale Spannungsabnahme wird in eine große Zahl N von gleichgroßen Spannungssprüngen eingeteilt. Dementsprechend ist ein Entspannungsverlauf bestimmt, wenn die, jedem Zeitintervall dt gehörende Zahl der Sprünge bekannt ist. Diese Anzahl ist der Geschwindigkeit df/dt des Spannungsabklingens proportional.

Die N Sprünge sollen in geeigneter Weise auf die Zeitkoordinate verteilt werden. Zu diesem Zwecke wird hier die Methode der wahrscheinlichsten Verteilung für den irreversiblen Ablauf einer Relaxation benutzt. Jeder Zeitverteilung wird eine Wahrscheinlichkeit P zugeschrieben. Diese Größe wird in derselben Weise definiert wie die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Gleichgewichtsystems. Die Größe P ist dann in der üblichen Weise gleich der Zahl der verschiedenen Möglichkeiten, auf welche der Verlauf aus den N Sprüngen zusammengesetzt werden kann. Es entspricht die irreversible Zeitverteilung einem momentanen Schnitt durch eine Gleichgewichtsverteilung. Das beschriebene Modell relaxiert also in der Weise, in der die Komplexionen einer Gleichgewichtsverteilung gezählt werden.

Jedem Zeitintervall wird weiter eine Struktur zugemessen. Und zwar soll das Zeitniveau zwischen t_i und $t_i + dt$ aus g_i Zeitzellen bestehen, auf die sich die Sprünge verteilen können. Alle Zellen sollen für das Eintreffen eines Sprunges gleichwahrscheinlich sein. Diese Eigenschaft der Zeitzellen ist für einen Maxwellschen Verlauf kennzeichnend.

Nun ist die Wahrscheinlichkeit P nach den üblichen Regeln der thermodynamischen Statistik (4):

$$P = N! \prod_i \frac{g_i{}^{n_i}}{n_i!} \qquad [1]$$

Hier steht n_i für die Sprungzahl des i-ten Intervalls.

Bei der Verteilung der Sprünge muß man beachten, daß ihre Anzahl endlich ist, sowie daß auch die durch die Relaxationskurve und die Linien $f = 0$ und $t = 0$ begrenzte Fläche endlich ist und eine Konstante des Verlaufes darstellt. Diese zwei Bedingungen geben zusammen mit der Bedingung eines stationären Wertes von P folgendes Gleichungssystem, durch welches der gesuchte Verlauf bestimmt ist:

$$\delta P = 0 \qquad [2]$$

$$\Sigma\, \delta n_i = 0 \qquad [3]$$

$$\Sigma\, t_i\, \delta n_i = 0 \qquad [4]$$

Der Relaxationsverlauf hat dann folgende Form:

$$n_i = g_i\, e^{-\alpha - \beta t_i} \qquad [5]$$

wo α und β Konstanten sind. Der Wert von α wird durch die Bedingung $\Sigma\, n_i = N$ festgelegt. Die Größe β ist der Verteilungsmodul, im vorliegenden Fall der Kehrwert der Relaxationszeit. Wenn die zuerst unbekannte Funktion $g(t)$ zu einer Konstante gemacht wird, wodurch die Gleichberechtigung aller Zeitintervalle gesichert wird, ist die abgeleitete statistische Formel [5] mit dem Ausdruck für eine Maxwellsche Relaxation identisch.

Betreffend des Maxwellschen Falls ist durch diese Methode nichts Neues gewonnen. Jedoch soll diese statistische Betrachtungsweise als der Ausgangspunkt für die Behandlung nicht-Maxwellscher Relaxationen dienen. Die Annahme der gleichen a priori Wahrscheinlichkeit aller Zeitzellen muß dabei verlassen werden. Das Problem ist, diese Wahrscheinlichkeit als Funktion geeigneter Variablen zu formulieren. Am nächsten liegt die Annahme, daß die a priori Wahrscheinlichkeit einer Zeitzelle eine lineare Funktion der Zahl der in dieser

Zelle schon eingetroffenen Sprünge sein soll. Das scheint gleichzeitig der einfachste Ausdruck einer gegenseitigen Beeinflussung der Spannungsprünge zu sein. Diese Methode ist aus der Quantenmechanik her bekannt, wo sie ebenfalls einer Beeinflussung der Elemente einer quantenstatistischen Verteilung im Phasenraum Rechnung trägt. Andererseits ist dieses Verfahren in keiner Weise auf die Quantenmechanik gebunden, sondern stellt nur ein allgemeines statistisches Hilfsmittel dar.

Unsere Annahme bezüglich der a priori Wahrscheinlichkeit w einer m-mal besetzten Zelle ist danach:

$$w \sim 1 - vm \qquad [6]$$

wo die Proportionalitätskonstante v als ein Eigenvolumen eines Spannungssprunges auf der Zeitkoordinate aufgefaßt werden kann. Dieses Volumen wird in Zeitzellen gerechnet. Ebenso wie in der Quantenstatistik kann nach diesem Verfahren eine Anhäufung oder eine Verdrängung von Sprüngen in den Zellen erzielt werden, je nachdem das Volumen v negativ oder positiv ist. Für eine Spannungsrelaxation ist dieses Volumen erfahrungsmäßig negativ. Es treffen danach in einem Zeitintervall mehrere Sprünge ein, als in dem klassischen Fall, abgesehen von sehr kleinen Besetzungszahlen der Zellen.

Bei Beachtung dieses Volumeffektes ergibt sich unter Heranziehung der Bedingungen [3] und [4] folgende Zeitverteilung für die Sprünge:

$$n_i = \frac{g}{exp\,(\alpha + \beta t_i) + v} \qquad [7]$$

Diese Gleichung kann wegen der Proportionalität zwischen n_i und df/dt folgenderweise geschrieben werden:

$$\dot{f} = \frac{c}{[c/\dot{f}\,(0) - v]\; exp\;\beta t + v} \qquad [8]$$

Die Konstante c hat die Dimension einer Geschwindigkeit df/dt. Die Gl. [5] ist in [7] als ein Spezialfall enthalten.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß der Gl. [8] folgende Spannungsabhängigkeit von df/dt entspricht:

$$\dot{f} = \frac{c}{v}\left[1 - exp\,(-\beta\, v\, f/c)\right] \qquad [9]$$

Die lineare Beziehung des idealen Falls wird hier durch eine exponentielle ersetzt. Merkwürdigerweise haben wir also dieselbe Beziehung erhalten, welche aus der reaktionskinetischen Theorie folgt (im Bereich $\sinh af \approx \exp af$, was fast immer der Fall ist).

Die extrapolierte Relaxationsgleichung

Die Bedeutung der eingeführten Konstanten kann an einem Vergleich der gewonnenen Gleichungen mit den empirisch bekannten Beziehungen ersehen werden. Wir werden zu diesem Zweck eine Extrapolationsformel anwenden, die in einfacher Weise folgendermaßen abgeleitet wird.

Jede Entspannung verläuft bekanntlich nach genügend langen Zeiten nach der Maxwellschen Formel, während sie am Anfang des Entspannungsverlaufes durch eine exponentielle Beziehung zwischen der Geschwindigkeit df/dt und der Spannung gekennzeichnet ist. Dieser Umstand kann durch folgende zwei Gleichungen zum Ausdruck gebracht werden:

$$\frac{d \log \dot{f}}{dt} = -k \qquad k = ab$$

$$\frac{d \log \dot{f}}{dt} = -a\dot{f}$$

Das Integral der Summe dieser Gleichungen, also der Gleichung

$$d \log \dot{f}/dt = -k - af,$$

hat nun folgende Form:

$$\dot{f} = \frac{b}{[b/\dot{f}(0) + 1]\; exp\; abt - 1} \qquad [10]$$

In dieser Gleichung sind die beobachteten Grenzgesetze des Relaxationsverhaltens als Spezialfälle enthalten. Es soll bemerkt werden, daß das Verhältnis $b/\dot{f}\,(0)$ in gewöhnlichen festen Körpern von der Größenordnung 10^{-2} ist und daher gegen 1 vernachlässigbar. Die Extrapolationsgleichung bekommt dann folgendes einfaches Aussehen:

$$\dot{f} = \frac{b}{exp\, a\, b\, t - 1} \qquad [11]$$

Der Gleichung [10] entspricht eine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit df/dt und der Spannung der Form:

$$\dot{f} = b(exp\, a\, f - 1) \qquad [12]$$

bzw. zwischen der Spannung und der Zeit:

$$f = f(0) - A \log (Bt + 1) \qquad [13]$$

wo A und B Konstanten sind.

Die Ähnlichkeit der extrapolierten Gleichung [10] und der statistisch gefundenen Relaxationsformel [8] gestattet es die empirischen Resultate im Sinne der dargelegten statistischen Betrachtungsweise zu deuten. Die wichtigsten Züge dieses Vergleichs sind:

1. die Größe des Eigenvolums v ist -1.

2. die Relaxationszeit ist gleich dem Verhältnis des Spannungsparameters $1/a$ zum Geschwindigkeitsparameter b d. h. $\tau = \frac{1}{ab}$.
3. die mittlere Besetzungszahl der hypothetischen Zeitzellen ist gegeben durch $\dot{f}/b$.

Relaxationen mit kleiner Anfangsspannung

Die Größe der momentanen Spannung ist, wie oben bemerkt wurde, nicht allein für den Grad der Idealität einer Relaxation bestimmend. Betrachten wir eine Entspannung, bei welcher die Spannung nach einer langen Zeit den sehr kleinen Wert f_k besitzt. In diesem Bereich ist die Entspannung ideal. Wenn man aber eine Entspannung beobachtet, die diese kleine Spannung f_k zur Anfangsspannung hat, dann gehorcht sie für $t \ll 1/ab$ nicht dem Maxwellschen Gesetze. Diese Erscheinung kann durch die reaktionskinetische Hypothese nicht erklärt werden. Andererseits folgt das nicht-ideale Verhalten derartiger Relaxationen unmittelbar aus der Gl. [8]. Dieser Gleichung nach ist nämlich für $t \ll 1/ab$ jeder Verlauf nicht-Maxwellsch, unabhängig von der Anfangsspannung $f(0)$. Dabei wird angenommen, daß sich die Relaxationszeit mit der Anfangsspannung nicht oder nur wenig ändert.

Es ergibt sich daraus, daß der Parameter a der Gleichung [12] eine Funktion der Anfangsspannung sein muß. Sonst könnte man den Exponenten von [12] bei $t = 0$ beliebig klein machen. Die Notwendigkeit für die Abhängigkeit des Parameters a von der Anfangsspannung läßt sich mit Hilfe folgender Überlegung erklären.

Jede Relaxation folgt nach genügend langen Zeitdauern der Maxwellschen Gleichung, d. h. der Logarithmus der Spannung oder der Geschwindigkeit df/dt nimmt linear mit der Zeit ab. Die Verlängerung dieser Geraden schneidet die Spannungs-Koordinate bei $t = 0$ in dem Punkt $f = 1/a$, die df/dt-Koordinate bei demselben Zeitpunkt in $df/dt = b$. (Siehe dazu Gl. [11].) Die Konstante b stellt also die Anfangsgeschwindigkeit des idealen Teils eines nicht-Maxwellschen Verlaufes dar, der Spannungsparameter $1/a$ ist dann die Anfangsspannung dieses Relaxationsteils bei der Zeit Null (wenn $b/\dot{f}(0) \ll 1$ ist).

Es muß also sowohl $1/a$ als auch b mit der gemessenen Anfangsspannung variieren.

Der Parameter a des Exponenten nimmt bei kleinen Anfangsspannungen große Werte an, wodurch der Exponent auch in diesem Spannungsgebiet genügend groß wird, um eine nicht-Maxwellsche Relaxation zu liefern.

Vom qualitativen Standpunkt aus vermag danach Gl. [8] die Erscheinung der Nichtidealität von Relaxationen bei kleinen Anfangsspannungen einfach zu erklären. Jedoch scheint es, daß Messungen von Relaxationen mit verschiedenen Anfangsspannungen in der Literatur nur wenig Interesse gewidmet worden ist. Die Versuche von Wildschut (5), Tobolsky und Andrews (7) mit Gummi, Burleigh und Wakeham (8) mit Zellulosefasern und die Messungen des Verf. an Blei, Kupfer und verschiedenen Papiersorten [6] zeigen, daß in erster Annäherung der Spannungsparameter $1/a$ erwartungsgemäß mit der gemessenen Anfangsspannung linear ansteigt, wie das durch die Hypothese gefordert wird. Die gemessene Spannung ist nun mit der Spannung f nicht identisch sondern um einen konstanten Faktor d. h. um die gemessene Gleichgewichtsspannung verschieden und es liegt die Möglichkeit vor, daß diese Gleichgewichtsspannung mit dem Verformungsgrad variiert.

Der Relaxationsmechanismus

Mit dem oben beschriebenen statistischen Relaxationsmodell lassen sich nach dem Gesagten die wichtigsten Eigenschaften der gewöhnlich beobachteten Relaxationserscheinungen in formaler Weise gut beschreiben. Es erhebt sich dabei die Frage, ob diese Übereinstimmung nur zufälliger Art ist, oder ob gewisse Eigenschaften des Modells dem physikalischen Sachverhalt entsprechen.

Zum Unterschied von anderen heute angewandten Theorien des Platzwechselmechanismus führt die vorliegende Betrachtungsweise den Begriff von Mehrfachsprüngen ein. Es kann nämlich jede gegenseitige Beeinflussung der Sprünge auf die Existenz von Mehrfachsprüngen zurückgeführt werden. Dabei brauchen zwischen den Sprungstellen keine Kräfte wirksam zu sein. Es genügt, daß mehrere Sprungstellen gleichzeitig die für einen Platzwechsel notwendige Energie erhalten. Die in diesem Zusammenhang oft besprochene gegenseitige Beeinflussung der Sprünge ist demnach nicht energetischen sondern zeitlichen Ursprungs. Der Begriff der Gleichzeitigkeit ist in dem Sinne einzuschränken, daß eine Aktivierung mehrerer

Sprungstellen infolge der endlichen Geschwindigkeit der Energieausbreitung eine endliche Zeit erfordert. Die gleichzeitige Aktivierung mehrerer Sprungstellen kann in zweierlei Weise erfolgen. Erstens können die Bereiche, in denen die zum Platzwechsel notwendige Energie auftritt, so groß sein, daß sie mehrere Sprungstellen umfassen. Zweitens besteht die Möglichkeit, daß die Quanten der Wärmeenergie nicht voneinander unabhängig sind, sondern eine Tendenz zur Bildung von Quantengruppen aufweisen. Diese Tendenz ist tatsächlich gut entwickelt, wenn es sich um Energiebeträge kleiner als kT handelt. Diese Eigenschaft der Wärmequanten hat ihren Ursprung in der Bose-Einstein-Statistik, der sie gehorchen.

Wenn die Möglichkeit des Vorkommens von Mehrfachsprüngen vorhanden ist, verliert der klassische Begriff der Linearität und der Relaxationszeit seinen Sinn. Obwohl die Größe der Relaxationszeit im vorliegenden Fall unverändert bleibt, so liefert die Lösung des Problems weder einen Maxwellschen Ausdruck noch ein Spektrum davon, sondern eine Relation zwischen der Geschwindigkeit des Spannungsabklingens und der Zeit, die mit Rücksicht auf die Zeitkoordinate mit der Bose-Einstein-Verteilung identisch ist. Für die beiden oben angeführten Möglichkeiten der Anregung von Mehrfachsprüngen wird im Prinzip dieselbe Schlußformel erhalten.

Obwohl bisher nur die Rede von mechanischen Entspannungen war, können diese Betrachtungen wegen ihrer allgemeinen Natur auch auf andere Abklingungserscheinungen übertragen werden. Tatsächlich zeigt der zeitliche Verlauf verschiedenster Abklingungsvorgänge auffallende Ähnlichkeiten. Andererseits wird der Mechanismus derartiger Prozesse in verschiedener Weise gedeutet, obwohl man vermuten darf, daß die äußeren Ähnlichkeiten nicht nur zufällig sind.

Zusammenfassung

Die Eigenschaften des früher vom Verf. vorgeschlagenen Relaxationsmodells werden besprochen. Das nicht Maxwellsche Verhalten von Relaxationen mit beliebig kleinen Anfangsspannungen wird erklärt. Eine den statistischen Annahmen entsprechende molekularkinetische Deutung der Abklingungsvorgänge wird gegeben.

Literatur

1) Maxwell, C., Phil. Mag. (4) **35**, 134 (1868).
2) Trouton, F. T. und A. O. Rankine, Phil. Mag. (6), 8, 538 (1904).
3) Tobolsky, A. und H. Eyring, J. Chem. Phys., **11**, 125 (1943).
4) Brillouin, L., Die Quantenstatistik (Berlin 1931), Kap. 6.
5) Wildschut, A. J., Physica **10**, 571 (1943).
6) Kubát, J., Sv. Papperstidning **56**, 670, (1953).
7) Tobolsky, A. V. und R. D. Andrews, J. Chem. Ph. **13**, 3 (1945).
8) Burleigh, E. G. und H. Wakeham, Text. Res. J. **17**, 245 (1947).

Diskussion

Diskussionsleiter: F. Schwarzl, Delft

F. Schwarzl (Delft). Wenn ich kurz zusammenfassen darf: der Vortrag des Herrn Kubát bestand aus drei Teilen. Zuerst hat Herr Kubát von rein phänomenologischen Gesichtspunkten her eine neue Spannungsrelaxationskurve vorgeschlagen. Statt der Maxwellschen Relaxation, die exponentiell mit der Zeit abklingt, schlägt er eine Relaxationskurve vor, die bei kurzen Zeiten von der Maxwell-Relaxation abweicht. Es ist eine Frage der Meßtechnik, um zwischen den beiden Möglichkeiten, der Maxwell- oder Kubátrelaxation, experimentell unterscheiden zu können. Von wesentlicher Bedeutung erscheint mir der zweite Teil des Vortrages, der einen neuen Gesichtspunkt, nämlich den statistischen, nach vorn bringt. Das ist, soviel ich weiß, bis jetzt noch nicht versucht worden. Herr Kubát betrachtet eine Spannungsrelaxationskurve und denkt sich diese aus einer endlichen Anzahl von Spannungssprüngen zusammengesetzt. Gleichzeitig teilt er die Zeitachse in Zeitzellen auf und betreibt Statistik mit der Anzahl Spannungssprünge in jedem Zeitintervall. So erhält er eine bestimmte Form für die Relaxationskurve. Sind die Spannungssprünge voneinander unabhängig, dann bekommt man das gewöhnliche Maxwellsche Relaxationsgesetz. Wenn man annimmt, daß dort, wo schon Spannungssprung erfolgt ist, ein nächster Sprung leicht stattfindet — also sogenannte Bose-Einstein-Statistik — dann erhält man das Spannungsgesetz des Herrn Kubát. Herr Kubát hat schließlich noch versucht, eine mehr anschauliche Deutung der Spannungssprünge mittels des Platzwechselmechanismus zu geben.

H. Kneser (Stuttgart). Wenn ich richtig verstanden habe, müßten Abweichungen vom Maxwellschen Ansatz sich auch bei Schwingungen kleinster Amplitude als nicht-konstantes Dekrement auswirken. Das ist aber meines Wissens noch nie beobachtet worden.

F. Schwarzl (Delft). Ich möchte bemerken, daß das Wort „nichtlinear" von Herrn Kubát in zwei Bedeutungen verwendet wird. „Nichtlinear" kann bedeuten: nichtlinear in bezug auf die Deformation. Ein solches nichtlineares Verhalten gehorcht nicht mehr dem Superpositionsprinzip von Boltzmann und läßt sich nicht mehr mit der Theorie von Gross oder mit dem Begriff eines Relaxationsspektrums erklären. Ein solches nichtlineares Verhalten führt dann natürlich auch zu einem nichtkonstanten logarithmischen Dekrement. Nichtlinear kann jedoch auch bedeuten: nichtlinear in Hinsicht auf die Zeit oder, deutlicher ausgedrückt, „nicht-Maxwellsch". Ein solches Verhalten kann dann noch mit Hilfe des Superpositionsprinzips beschrieben werden, nur ist die Spannungsrelaxationskurve keine einfache Exponentialfunktion mehr, sondern muß in komplizierter Weise aus einem Relaxationsspektrum zusammengesetzt werden. Diese beiden Formen der Nichtlinearität müssen wir im folgenden in der Diskussion

gut auseinanderhalten. Ich glaube, daß Herr Kubát das Wort „nichtlinear" mehr im Sinne von „nicht-Maxwellsch" verwendet.

J. Koppelmann (Braunschweig). Darf ich fragen, ob sich die im Referat erwähnte nichtlineare Abweichung vom Maxwellschen Relaxationsverhalten nicht einfach durch ein verschmiertes Relaxationszeitenspektrum erklären läßt?

F. Schwarzl (Delft). Ich möchte noch bemerken, daß sich zur Kubátschen Spannungsrelaxationskurve ein Spektrum finden lassen muß, wenn die Kubátsche Theorie dem Superpositionsprinzip gehorcht.

B. Gross (Rio de Janeiro). Ich bezweifle nicht, daß man die Spannungszeitkurven, die Herr Kubát für konstante Verformung errechnet, jeweils durch ein Spektrum deuten kann. Was ich hier jedoch noch nicht übersehe, ist, ob das Auftreten der Geschwindigkeit $f(0)$ in den Gleichungen von Herrn Kubát nicht notwendigerweise zu einer nicht-linearen Amplitudenabhängigkeit führen muß und welche Form diese gegebenenfalls hat. Wenn dies der Fall ist, wäre eine Deutung durch ein Spektrum von Exponentialfunktionen möglicherweise sinnlos. Man kann dies in folgender Weise übersehen: a) Wenn die Spannungsrelaxationskurve unter gegebener Verformung sich in einen verformungsabhängigen Faktor $f_1(e)$ und einen zeitabhängigen Faktor $f_2(t)$ separieren läßt, also die Form hat $f = f_1(e) \cdot f_2(t)$, dann kann man $f_2(t)$ praktisch stets mittels eines Spektrums deuten. Man erhält damit eine einzige Verteilungsfunktion, welche für alle Verformungen den Entspannungsvorgang wiedergibt. b) Wenn dagegen $f = f(e, t)$ gilt, ohne daß sich diese Funktion separieren läßt, so kann man zwar für jede konstante Verformung e = const. die Funktion f (const., t) immer noch mit Hilfe eines Spektrums darstellen. Die Verteilungsfunktion wird aber dann von der Verformung abhängig. Man erhält nicht mehr ein Relaxationsspektrum, sondern eine (kontinuierliche) Vielzahl von Spektren. Dies erscheint jedoch physikalisch sinnlos. Spektren sind eben im Grund charakteristisch für lineare Vorgänge, und nur für solche.

J. Koppelmann (Braunschweig). Wenn man die nichtlineare Abweichung vom Maxwellschen Relaxationsverhalten durch ein verschmiertes Relaxationszeitenspektrum — also durch eine Linearkombination von Maxwellschen Relaxationsvorgängen — deuten darf, dann muß der Abklingvorgang einer Schwingung für jede Frequenz dem exponentiellen Gesetz gehorchen. Es ist daher ein exponentieller Abklingvorgang durchaus mit einem nichtlinearen Relaxationsverhalten vereinbar. Dagegen würde man aus einem nicht-exponentiellen Abklingvorgang auf eine nichtlineare Amplitudenabhängigkeit schließen können.

H. B. G. Casimir (Eindhoven). So ein logarithmisches Gesetz, bei dem man also eine Deformation bekommt, die logarithmisch mit der Zeit anwächst, ist auch im magnetischen Fall bekannt. Zwar ist es so, daß es dort Nachwirkungserscheinungen gibt, die wesentlich schneller und sogar mit einem Exponentialfaktor abklingen; aber es gibt auch Anteile der Magnetisierung, die sich logarithmisch einstellen und die übrigens eine große technische Bedeutung haben, nämlich beim magnetischen Registrieren. Hat man ein Magnetophonband, so gibt es die Erscheinung, daß an zwei Stellen, die aufeinander liegen, ein Fortissimo sich durchdrücken kann auch auf eine nächste Wicklung des Bandes. Diese ganz langsamen Nachwirkungserscheinungen gehen im allgemeinen logarithmisch mit der Zeit. Wir haben das in Eindhoven etwas näher untersucht und Herr Westmÿze hat gezeigt, daß man ein solches logarithmisches Gesetz in ganz natürlicher Weise bekommt, wenn man in einem bestimmten Intervall eine fast konstante Verteilungsdichte der Aktivierungsenergie annimmt. Wir haben den Eindruck, daß es im magnetischen Fall ungefähr den Tatsachen entsprechen dürfte; die Aktivierungsenergien könnten dabei sowohl mit Wandverschiebungen als mit Drehprozessen zusammenhängen, wobei es ja eigentlich recht plausibel ist, daß diese Energien nicht einen scharf definierten Wert haben.

E. Jenckel (Aachen). Ich möchte auf eine andere Möglichkeit, die Verteilung von Relaxationszeiten rechnerisch zu behandeln, hinweisen*). Bekanntlich verhalten sich die Gläser hochpolymerer Stoffe usw. niemals nach den aus der Maxwellschen Gleichung

$$\frac{dS}{dt} = G \cdot \frac{d\gamma}{dt} - \frac{S}{\tau} \qquad [1]$$

mit einer diskreten Relaxationszeit zu erwartenden Formeln; für die Spannungsrelaxation erhält man daher in den Koordinaten ln S und t keine Gerade, sondern eine Kurve. Wir gehen nun so vor, daß wir an diese Kurve Tangenten anlegen und für jeden Zeitpunkt die Neigung bestimmen. Das Reziproke gibt den Wert τ, der sich auf diese Weise empirisch abhängig von der Zeit zu

$$\tau = b + a \cdot t \qquad [2]$$

erweist; wie man sich leicht überzeugt, indem man Gleichung [2] in die Maxwellsche Beziehung [1] einsetzt, ist dieses Verfahren mathematisch richtig und gibt selbstverständlich die beobachtete Spannungsrelaxation richtig wieder.

Der Ansatz Gleichung [2] erlaubt nun auch eine leichte Berechnung der Kriechkurve mit der einfachen Maxwellschen Beziehung Gl. [1]. Man erhält

$$\gamma = \frac{S}{G} \cdot \frac{1}{a} \ln (b + a \cdot t).$$

Diese Beziehung wurde zuerst von Brenschede**) experimentell bestätigt, und von einer Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit ist schon öfter auch im Vortrag von Herrn Kubát die Rede gewesen. Ich darf darauf hinweisen, daß Kuhn ***) mit Hilfe dieser Beziehung eine Verteilung der Relaxationszeiten hergeleitet hat. Ich möchte sagen, die Einführung einer zeitabhängigen Relaxationszeit nach Gl. [2] ist ein mathematischer Trick, um das Arbeiten mit den komplizierten Verteilungsfunktionen zu vermeiden und die Rechnung zu vereinfachen.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen und auch die Schwingungen+) in dieser Weise betrachten. Dabei weiß man zunächst nicht, welche Zeit man in die Formel einsetzen soll. Wir sind so vorgegangen — ob berechtigt oder nicht, sei dahingestellt —, daß wir aus der Schwingungsdauer ϑ eine mittlere Zeit

$$t^* = \int_0^{\vartheta/2} (\sin \omega t)\, dt$$

errechnen. Setzt man diesen Wert t^* als Wert t in Gl. [2] ein und vernachlässigt man zunächst den Wert b, so kommt heraus, daß die Dämpfung einer freien Schwingung von der Schwingungsdauer unabhängig wird, und

*) Keller, G., Diss. Aachen 1952 (noch unveröffentlicht).

) Brenschede, W., Kolloid-Z. **104, 1 (1943).

***) Kuhn, W., O. Künzle und A. Preismann, Helv. chim. acta **30**, 307, 464 (1947).

+) Jenckel, E., und M. Coenen (noch unveröffentlicht).

gerade das wird in charakteristischer Weise bei all diesen Stoffen als erste Näherung betrachtet. (In Wirklichkeit hat man eine kleine Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsdauer, die sich aber wiedergeben läßt, wenn man den Summanden b in Gl. [2] nicht vernachlässigt). Wir haben nun aus Schwingungsmessungen den charakteristischen Wert a errechnet (Tab. 1, Spalte II) und ihn verglichen mit dem Wert

$$\frac{d \ln S}{dt} = a \cdot t$$

aus statischen Messungen der Spannungsrelaxation (Spalte I) und demjenigen, der sich bei Verwendung eines $1^1/_2$-fachen Maxwellschen Modells und Gl. [2] ergibt. Sie sehen, daß diese Zahlen sehr gut übereinstimmen, und zwar über einen Temperaturbereich von -40 bis $+60°$. Es ist also damit möglich geworden, den statischen und den Schwingungsversuch durch ein und dieselbe Materialkonstante wiederzugeben.

Tabelle

Der Zeitkoeffizient a

berechnet aus:

I statischen Messungen $\frac{d \ln S}{dt} = a \cdot t$,

II dynamischen Messungen $A_1 = \frac{\pi}{2a}$; $A_2 = 2\pi a$,

III Ansatz mit Maxwell-Modell:

$$G \approx G_0 \cdot \left(\frac{a}{b} t \right)^{-1/a} \quad (b \ll a\,t)$$

°C	I	II	III	
— 51	130	150	160	
— 5	60	55	65	
+ 20	30	31	40	Polystyrol
+ 54	12	13	13	0,48% DVB
+ 76	4	4	4	
— 46	120	110	120	
0	45	35	50	Polystyrol
+ 45	13	16	13	1,16% DVB
+ 69	7,5	7,5	8	
— 58	240	220	240	
— 20	90	80	100	Polystyrol
+ 20	35	35	45	6,04% DVB
+ 43	15	15	15	
+ 72	5	4	5	

F. Schwarzl (Delft). Ich glaube, daß das eigentlich so herauskommen muß als ein spezieller Fall der allgemeinen Theorie.

E. Jenckel (Aachen). Natürlich, man könnte sich ja überlegen, ob man auch für andere Verteilungen von diesem Ansatz ausgehen muß, wenigstens als Näherung, und taktisch die Methode durchrechnen kann. Man könnte dann doch einfach gebaute Gleichungen aufsuchen, mit denen man die Durchrechnung von einem Fall zum anderen leicht durchführen kann und damit sind wir beschäftigt.

F. H. Müller (Marburg/L.). Es ist ja etwas ungewöhnlich, daß die Relaxationszeit sozusagen vom Ablauf des Versuches abhängt. Diese Betrachtungsweise ist neu und scheint mir Möglichkeiten zu eröffnen, bei dem Problem weiterzukommen. Wenn man den Brenschede-Ansatz, das aus diesen Versuchen von Kuhn errechnete logarithmische Spektrum und die diskutierten Überlegungen von Garton (s. S. 90, 211 u. 213) zusammenfaßt, dann sagt man sich, daß irgendwelche allgemeinere Beziehungen dahinterstehen müssen. Vielleicht hängen diese mit dem meines Erachtens interessantesten Punkt der Kubátschen Überlegungen, der versuchsweisen Übertragung statistischer Methoden auf Zeitintervalle und Elementarprozesse (Platzwechsel) zusammen.

F. Schwarzl (Delft). Aber die Tatsache, daß die Relaxationszeit von der Zeit abhängt, ist nichts anderes als ein Ausdruck dafür, daß wir nicht mit einer Relaxationszeit rechnen können, sondern eine Verteilungsfunktion annehmen müssen.

E. Jenckel (Aachen). So ist es doch auch nur gemeint.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich denke, es ist gerade das Wesentliche, daß wir verschiedene Gesetze haben, das Potenzgesetz, das Exponentialgesetz, und daß wir diese hier durch die Kubátsche Betrachtungsweise eben mit anderer Art und von einem neuen, andersartigen Gesichtspunkt aus als dem der Spektralzerlegung gedeutet sehen. Zweifellos wird die spektrale Zerlegung häufig die Dinge ebenfalls zu fassen gestatten, aber vielleicht nur formal, d. h. nicht dem physikalisch dahinterstehenden Mechanismus entsprechend.

J. Pawlowski (Leverkusen). Das Wesentliche ist eben, daß man an Stelle eines Spektrums jetzt tatsächlich eine einzige Konstante einführen kann, die erlaubt, den Verlauf zu beschreiben.

F. Schwarzl (Delft). Es handelt sich hier praktisch um eine zweiparametrische Gleichung.

J. Pawlowski (Leverkusen). Ganz recht, es handelt sich hier praktisch um eine andere Möglichkeit, mit einem festen Parameter einen anderen Ablauf wiederzugeben.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Ich möchte hinweisen auf das, was auch Herr Kneser schon angedeutet hat, daß, wenn die in der Differentialgleichung [9] und [10] (S. 199) stehenden Konstanten von den Anfangsbedingungen und der Zeit unabhängig sind, die integrierte Gleichung nur einen verfügbaren Parameter hat. (Nachträglich schriftlich): Der andere ist festgelegt durch die Bedingung, daß die Spannung allmählich auf Null absinken muß. D. h. df/dt ist eine eindeutige Funktion von f, gleichgültig, ob schon eine Relaxation vorausgegangen ist oder nicht. Für kleine Abweichungen f erhält man immer die gewöhnliche Maxwellsche Relaxation.

J. Kubát (Stockholm). Ja, wenn es sich um das Schlußstadium der Relaxation handelt.

R. A. Sack (Liverpool und Manchester). Nein, gleichgültig ob es sich um das Anfangs- oder das Schlußstadium handelt. Wenn zu einem Zeitpunkt f bekannt ist, so erfolgt der weitere Spannungsabfall eindeutig, gleichgültig, was vorhergeht.

J. Kubát (Stockholm). Vorausgesetzt, daß die Parameter der Gleichung von den Anfangsbedingungen unabhängig sind, das ist aber nicht der Fall. Die Versuche zeigen, daß z. B. der Parameter a etwa umgekehrt proportional mit der Anfangsspannung variiert.

P. Brauer (Mosbach). Ich habe noch nicht verstanden, ob es sich eigentlich um Linearität handelt oder nicht. Ich will so fragen — nämlich vom experimentellen Standpunkt aus —: es existiert bestimmt eine Abhängigkeit der Abklinggeschwindigkeit von der Auslenkung. Geht es nun schneller, wenn man das f größer wählt und langsamer, wenn man es kleiner wählt? Offenbar sind wir uns doch nicht genau darüber einig, was nun eigentlich als Nichtlinearität gelten soll. Der Fall von Herrn Jenckel geht auf jeden Fall wohl linear, er hat mit dem Modell etwas zu tun. Das Modell kann beliebig kompliziert sein, es geht stets sicher im Sinne von Herrn Meixner (oder elektrisch etc.) linear.

E. Jenckel (Aachen). Ihre Frage geht doch dahin, ist der Vorgang von der Auslenkung abhängig oder nicht, ist er proportional oder nicht?

P. Brauer (Mosbach). Ja, z. B. wenn eine Reaktion nicht erster Ordnung ist. Bei den Leuchtstoffen spielen gerade solche Fälle eine große Rolle. Wir haben dauernd Konkurrenz zwischen Elementarprozeßaktionen, also kollektiven Elementarprozessen, bei denen die einzelne Reaktion entweder erster oder zweiter Ordnung ist. Die richtige bimolekulare Reaktion müßte sehr abhängig von f sein.

F. Schwarzl (Delft). Es wurde ja anfangs schon festgestellt, daß f eine Funktion von der Zeit ist, und daß durch diese Hypothese gar nichts über Amplitudenabhängigkeit ausgesprochen wird.

B. Gross (Rio de Janeiro). Die Gleichung $d\dot{f}/df = ab + a\dot{f}$ (S. 199) ist keine lineare Gleichung.

J. Kubát (Stockholm). Ja, die Geschwindigkeit des Spannungsabklingens ist eine Exponentialfunktion der Spannung.

F. Schwarzl (Delft). Wie sieht folgendes aus: Wenn ich den Beginnpunkt einer Entspannungskurve einmal f_0, das andere mal $2f_0$ wähle, sind dann die Kurven ähnlich, derart, daß ich sie durch Division durch zwei identisch machen kann oder nicht?

J. Kubát (Stockholm). Darüber kann man mit Hilfe dieser Hypothese nichts sagen, das müssen die Experimente zeigen. Die Geschwindigkeit $\dot{f}$ ist außer von der Spannung auch vom Wert des Paramaters a abhängig und diese Größe variiert, wie schon gesagt, mit der Anfangsspannung. Sonst wäre es ja nicht möglich, bei beliebig kleinen Anfangsspannungen nichtlineare Verläufe zu finden.

J. Pawlowski (Leverkusen). Ich wollte fragen, was sich ergibt, wenn man die Beziehung zwischen f und t integriert.

F. Schwarzl (Delft). Ich glaube, daß es Herr Kubát schon ausgerechnet hat, er hat nur leider die Formel nicht in seiner Arbeit.

J. Kubát (Stockholm). Die integrierte Gleichung ist unübersichtlich und sagt nichts besonderes über den Verlauf aus.

F. Schwarzl (Delft). Ich glaube wir können uns einig sein, daß es sich hier um eine nichtlineare Sache handelt.

B. Gross (Rio de Janeiro). Man kann nicht den Spannungs- oder Zeitfaktor separieren, dann wird nämlich eine Spektralanalyse sinnlos.

J. Kubát (Stockholm). Eine Spektralanalyse des vorliegenden Verlaufs würde dasselbe bedeuten, als ob man die Strahlung in einen Hohlraum, in dem das Wiensche Strahlungsgesetz nicht gilt, durch ein Spektrum von Wienschen Gesetzen mit verschiedenen Temperaturen ersetzen wollte. Modellmäßig läßt sich das tun, physikalisch ist das sinnlos.

E. Jenckel (Aachen). Betrachten wir es experimentell: nach unseren Erfahrungen ist es immer so, daß man in einem ziemlich großen Bereich bei kleinen Spannungen Amplitudenunabhängigkeit bekommt, bei manchen Stoffen geht das sogar so weit, daß man bei höchsten Spannungen, die wir bei solchen Versuchen beherrschen, kaum Abweichungen bekommt, z. B. Polystyrol.

F. Schwarzl (Delft). Können wir vielleicht zum zweiten Punkt übergehen, also zur Tatsache, daß man die Spannungsrelaxationskurve aus einer endlichen Anzahl von Spannungssprüngen zusammensetzt und darüber Statistik treibt.

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich glaube, das zentrale Problem von Herrn Kubát liegt in der Frage, ob man den Spannungssprüngen eine physikalische Bedeutung zuschreibt. Daß man rein formal aus dem exponentiellen Ansatz und der Formel von Herrn Kubát rückwärts die statistischen Ansätze entwickeln kann, ist selbstverständlich. Aber was bedeutet ein Spannungssprung? Schreibt man den Spannungssprüngen einen konkreten physikalischen Mechanismus zu, so ist damit nicht klar, ob die Grundbedingungen des Ansatzes erfüllt sind. Nämlich, daß die Elemente der Statistik unabhängig voneinander und vertauschbar sind und ob die Nebenbedingung $\Sigma\, \delta\, n_i = 0$ gerechtfertigt ist.

J. Kubát (Stockholm). Ein Modell wird ja immer so konstruiert, daß es den Forderungen auf mathematische Richtigkeit genügen kann. Eine andere Frage ist es aber, ob eben dieses Modell mit den physikalischen Tatsachen etwas Gemeinsames hat. In unserem Fall liegt eine formale Übereinstimmung vor, von der physikalischen wissen wir andererseits noch sehr wenig. Insoweit kann also die Frage von Herrn Münster nicht beantwortet werden; denn wenn man sie beantworten könnte, dann wäre ja das Problem des Relaxationsmechanismus gelöst. Das scheint aber keineswegs der Fall zu sein.

F. Schwarzl (Delft). Dann hat Herr Kubát einfach den Formalismus der Statistik übernommen, ohne sich darum zu kümmern, ob es hier gerechtfertigt ist, überhaupt Statistik zu treiben. Und das ist gerade das Problem, das zur Diskussion steht.

J. Kubát (Stockholm). Ich möchte noch einmal betonen, daß diese Übernahme in modellmäßiger Weise geschehen ist und daher, soweit man nur das Modell betrachtet, auch mathematisch richtig ist. Oberflächlich betrachtet, kann diese Denkweise als ziemlich unberechtigt erscheinen, ist aber im Grunde ganz elementarer Natur. (Vergl. nächste S. rechts unten).

A. Münster (Frankfurt/M.). Legt man die Ausführungen von Herrn Kubát zugrunde, dann müßte die Annahme unabhängiger Spannungssprünge im ungestörten Falle auf die Maxwellsche Formel führen. Nun ist aber in kondensierten Phasen die Annahme, daß die

Einzelprozesse unabhängig sind, außerordentlich unwahrscheinlich, weil es sich in den weitaus meisten Fällen um kooperative Phänomene handelt. Dann müßte also das nichtlineare Verhalten von Herrn Kubát die Regel sein. Ich kenne zu wenig von den Experimenten, um beurteilen zu können, ob das zutrifft.

F. Schwarzl (Delft). Es ist bloß die Frage, wo die Grenze für das lineare Verhalten liegt. Bei allen Polymeren existiert eine solche Grenze, nur liegt sie überall verschieden. Die Größe der Paramater, die in der Kubátschen Formel enthalten sind, bestimmt diese Grenze.

A. Münster (Frankfurt/M.). Aber ich glaube doch, daß mir Herr Kubát sagen kann, wann seine Formel in den experimentellen Fall übergeht. Es erhebt sich jetzt für uns die Frage, ob in den meisten Fällen Ihr Ansatz zutrifft, und nur in Ausnahmefällen das lineare Verhalten zutrifft.

J. Kubát (Stockholm). Physikalisch kann diese Frage nicht beantwortet werden, da die vorliegenden Formeln keine thermodynamischen Größen oder Materialkonstanten enthalten. Modellmäßig dagegen ist darüber leicht zu entscheiden, man hat nur an die Bedeutung der einzelnen Parameter zu denken.

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich möchte am Schluß noch ausdrücklich betonen, mir scheint in der Regel aus Herrn Kubáts Ausführungen zu folgen, daß die komplizierte Formel gelten muß.

J. Kubát (Stockholm). In festen Körpern ist die Gültigkeit eines solchen Gesetzes tatsächlich fast immer beobachtet worden.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich würde zu diesem Fragenkomplex sagen, wir pflegen ja meist von Platzwechseln zu sprechen und hierbei Aktivierungsgrößen aus dem Relaxationsspektrum auszurechnen. Es scheint mir weiter plausibel, daß beim Vorliegen eines mechanischen Spannungszustandes jeder Platzwechsel als Elementarprozeß im Mittel zur Entspannung beitragen wird. Außerdem kann man doch wohl weiter sagen: wie der Platzwechsel im einzelnen abläuft, ist kaum, vielleicht überhaupt nicht, verfolgbar. Er beansprucht sicher eine gewisse Zeit, den „Weg" im einzelnen können wir nur mit speziellen Annahmen festlegen. Sicher ist nur, die Situation vor dem Platzwechsel ist etwas anderes als hinterher. Der Zustand hat sich ein wenig verändert, die Probe ist etwas relaxiert.

Es besteht eine gewisse Ähnlichkeit zum Verhalten des Atoms bei Strahlung. Physikalisch feststellbar ist, daß das Atom nach Ausstrahlung in einem anderen Energiezustand vorliegt, daß dieser Übergang eine gewisse Zeit beansprucht.

Ein Platzwechsel ist eine Umsetzung von einer Art Schallquant. Wenn ich Herrn Brauer bei einer früheren Disk. richtig verstanden habe, so sind hiermit gewisse Effekte bei Leuchtstoffen erklärbar. Es kann z. B. sein, daß das Gitter ein zu energiereiches Schallquant nicht rasch genug verteilen kann und daher gewisse Übergänge nicht möglich sind.

Nun haben wir in den bisherigen Betrachtungen über die spektrale Zerlegung wegen der Erfüllung des Superpositionsprinzips stets zu Grunde legen müssen, daß sich die einzelnen Vorgänge nicht beeinflussen. Nur so erhalten die Aktivierungsenergien einen exakten Sinn. (Das schließt nicht aus, daß vielleicht dieser exakte Sinn erst bei Transformationen auf die Meixnerschen Normalkoordinaten herauskommt.) Derart zugehörige Aktivierungsenergien besagen jedoch, daß ein Platzwechsel mit gleicher Wahrscheinlichkeit an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt auftreten kann, unabhängig davon, ob gleichzeitig oder vorher und nachher oder ob an der gleichen Stelle oder verschiedenen Stellen ein anderer stattfand. In erster Näherung scheint mir also die Bedingung der Vertauschbarkeit der statischen Elemente erfüllt. (Die Erfüllung der Bedingung $\sum_i \delta n_i = v$ scheint mir dann ebenfalls nicht unplausibel). Dies allgemein anzunehmen erscheint mir aber sehr unwahrscheinlich. Und insofern stimme ich Herrn Münster zu.

Ein Fall, in dem diese kooperative Kopplung, örtlich und zugleich zeitlich offensichtlich maßgebend wird, ist die Kaltverstreckung. Man könnte sonst weder den zeitlichen Ablauf, noch die Fließzone erklären. Sind es nicht diese Effekte, die uns im wesentlichen bei der Behandlung des nichtlinearen Verhaltens zur Verfügung stehen?

F. Schwarzl (Delft). Ich persönlich bin nicht der Ansicht, daß eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen elementaren Prozessen immer gleich zu nichtlinearem Verhalten führen muß. Solange die Wechselwirkung relativ schwach ist, ist ihr Resultat, daß die verschiedenen Elementarprozesse miteinander kombinieren, und daß die gemessenen Relaxationszeiten dann bestimmten Linearkombinationen der elementaren Vorgänge zuzuordnen sind. Eine solche Kopplung der elementaren Vorgänge ohne Aufhebung der Linearität ist ja bereits aus der Theorie der Normalschwingungen bekannt. Erst wenn die Wechselwirkung noch stärker wird, treten außer der Kopplung noch nichtlineare Erscheinungen auf.

J. Meixner (Aachen). Obwohl man heute aus der Relativitätstheorie weiß, daß zwischen Raum- und Zeitkoordinaten Verwandtschaften bestehen, so ist es mir doch etwas unbehaglich dabei, wenn man einfach die Statistik im Phasenraum auf die Zeit überträgt. Im übrigen gibt es ja schon eine Zeitstatistik, nämlich die der spontanen Schwankungen. Wenn man, wie Onsager im Jahre 1931, die Schwankungsregression mit dem Ablauf der irreversiblen Prozesse in Beziehung setzt, so folgt aus der Theorie der spontanen Schwankungen in einfacher Weise die Theorie der gesamten linearen Relaxationserscheinungen (einschließlich der sogenannten Resonanzrelaxation). Und es könnte sein, daß bei Berücksichtigung der Schwankungsmomente und Korrelationsfunktionen höherer Ordnung sich auch allgemeinere Aussagen für die nicht-linearen Relaxationserscheinungen gewinnen lassen. Wenn ich auch dessen nicht sicher bin, so möchte ich doch meinen, daß eine Zeitstatistik mit den für stochastische Prozesse entwickelten Methoden — und um solche Prozesse handelt es sich hier wohl — operieren müßte.

J. Kubát (Stockholm). Der Gedanke der Übertragung der Methoden der Quantenstatistik, so wie sie auf Gleichgewichtszustände angewandt werden, auf einen Relaxationsverlauf, mag im ersten Augenblick ziemlich ungewöhnlich erscheinen. Obwohl auch die mathematische Seite dieser Betrachtungsweise noch nicht entwickelt ist, so ist es jedoch möglich, sich den Verlauf als Durchschnitt einer Gleichgewichtsverteilung vorzustellen. Eine elementare statistische Betrachtung zeigt dann, daß der Verlauf der Relaxation in derselben Weise erfolgt, in der eine Gleichgewichtsverteilung durch aufeinanderfolgendes Abzählen der Komplexionen aufgebaut wird. Die wichtige Frage ist nun, ob die empirische Relaxationsgleichung, die implizite in der Literatur schon seit langem existiert, mit Hilfe eines solchen Modells physikalisch gedeutet werden kann.

Diese Form der Statistik ist eben aus dem Grunde gewählt, weil sie einen unmittelbaren Vergleich der Relaxationsgleichung einerseits und der statistischen Formel andererseits gestattet. Die etwas ungewöhnliche Form der Anwendung der Zeitkoordinate und deren Einteilung in Intervalle und Zellen ist ein Formalismus, dessen Ursache in der unvollständigen Kenntnis des Relaxationsmechanismus liegt. Solche Zellen können z. B. der Wahrscheinlichkeit entsprechen, an einer Stelle ein gewisses Schallquant zu finden. Der Relaxationsverlauf ist dann nichts anderes, als eine Lotterie, in der die Sprünge durch diese Schallquanten „gezogen" werden.

J. Meixner (Aachen). Dann ist also eine räumliche und eine zeitliche Schwankung vorhanden.

J. Kubát (Stockholm). Ja, es muß dieser Auffassung entsprechend derartige Schwankungen geben. Ich bin der Ansicht, daß die Messung dieser Schwankungen den Relaxationsmechanismus in bedeutendem Maße aufklären kann.

J. H. van Santen (Eindhoven). Herr Schwarzl hat schon gesagt, daß eine Kopplung zwischen den unabhängigen Mechanismen nicht notwendigerweise zu einer Abweichung vom Maxwellschen Verlauf führen muß, z. B. im elektrischen Falle. Im elektrischen Fall, z. B. bei Dipolen in einem viskosen Medium, hat man eine starke elektrische Kopplung. Trotzdem findet man mit der Onsagerschen Theorie des innern Feldes ein praktisch exponentielles Abklingen mit der Zeit und kaum eine Differenz zwischen makroskopischer und mikroskopischer Relaxationszeit. Auch mit dem zwar unrichtigen inneren Felde Debyes erhält man einen exponentiellen Verlauf. Da haben Sie nun auch ein Beispiel dafür, daß eine starke Kopplung nicht zu einem Abweichen vom Maxwellschen Gesetz führen muß.

J. Kubát (Stockholm). Ja, das scheint aber nicht im Widerspruch mit unseren Ausführungen zu stehen.

J. H. van Santen (Eindhoven). Nein, natürlich nicht.

J. Staverman (Delft). Der schon in dieser Diskussion hervorgehobene Punkt der Linearität erscheint mir wichtig zur Beurteilung der Bedeutung der Theorie.

Jede bisher vorgeschlagene Theorie setzt einen linearen Verband voraus zwischen Kräften, Deformation und Deformationsgeschwindigkeiten. Diese Voraussetzung erscheint auch physikalisch vernünftig: nur ganz spezielle Experimente würden uns veranlassen diese Linearität, jedenfalls für sehr kleine Deformationen anzuzweifeln.

Nun ist aber die Kubátsche Theorie nichtlinear und sie wird, wie Herr Kubát mitteilt, vom Experiment bestätigt. Ist es nun so, daß die Nicht-Linearität vom Experiment bestätigt wird, so wäre das eine außerordentliche Stütze der Kubátschen Theorie. Es erscheint mir aber, daß die von der Kubátschen Theorie geforderte Nicht-Linearität nur außerhalb des experimentellen Gebietes auftritt (etwa für sehr kleine Zeiten, $t \sim 0$). Solange aber eine nichtlineare Theorie nicht vom Experiment gefordert wird, bevorzuge ich doch lineare Theorien.

J. Pawlowski (Leverkusen). Bei den Kurven von Herrn Kubát hat man eigentlich noch einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Es ist die Frage, wie sich die Kurven zusammenstellen lassen, wenn man die Anfangsbedingungen variiert.

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich möchte noch einmal auf die Bemerkung von Herrn Müller über die Unabhängigkeit der Elementarprozesse zurückkommen. Ich glaube doch, daß die Kopplung viel häufiger ist, als Herr Müller annimmt. Ich erinnere nur daran, daß, soweit wir bisher Kenntnis darüber haben, die Umwandlungen höherer Ordnung nur durch eine solche Kopplung zustandekommen und zweifellos besteht auch etwas ganz Analoges für die Aktivierungsenergie.

P. Brauer (Mosbach). Ich weiß nicht, ob das klar genug geworden ist, daß ein kooperatives Phänomen, ich spreche wohl auch im Sinne von Herrn Münster, im Zusammenhang steht mit einer Variierung der Aktivierungsenergie. Das ist aber nicht notwendig für einen nichtlinearen Prozeß. Man kann mit einer einzigen Aktivierungsenergie des Elementarprozesses, also ein nicht kooperatives Phänomen im Sinne des Physikochemikers, nichtlineare Reaktion haben. Ein einfaches Beispiel ist eine bimolekulare Gasreaktion. Es gibt dabei ein nichtlineares Abklingen bei einer einzigen Aktivierungsenergie des Elementarprozesses.

A. Münster (Frankfurt/M.). Meine Bemerkung bezog sich darauf, daß die Voraussetzung für die erste Ableitung von Herrn Kubát wahrscheinlich für die Elementarprozesse in den meisten Fällen nicht erfüllt ist, daß die Elementarprozesse nicht miteinander vertauschbar und von einander unabhängig sein werden. Und das wollte ich an dem Beispiel der kooperativen Effekte erklären.

F. H. Müller (Marburg/Lahn). (Nachträglich): Zur Frage Kopplung und Nichtlinearität: Mir scheint, als ob es bei der hier besprochenen Nichtlinearität darauf ankommt, daß man die zu Beginn der Diskussion von Herrn Schwarzl so schön formulierten Unterschiede für den Begriff „nichtlineares Verhalten" beachtet. a) Nichtlinearität hinsichtlich Deformation, b) Nichtlinerarität hinsichtlich der Zeit (nicht-Maxwellsch). In dem von Herrn van Santen genannten Beispiel besteht starke Kopplung zwischen zwei Mechanismen, der Einstellung des Einzeldipols und der Nachstellung der Dipolkopplung. Offensichtlich kann auch bei starker Kopplung die Nichtlinearität klein bleiben (vorausgesetzt: Normalvariable). Nicht-Maxwellsches Verhalten kann dagegen auch für einen Einzelmechanismus auftreten. Dann nämlich, wenn der Eintritt eines Elementarprozesses (Platzwechsels) entweder weitere zeitlich bevorzugt eintreten läßt (Fall von Kubát) oder zeitlich verdrängt (bisher nicht beobachtet, würde dem Formalismus der Fermi-Statistik entsprechen).

Zur Frage der Vertauschbarkeit der Elementarprozesse möchte ich sagen: Vertauschbarkeit heißt hier, daß jeder Platzwechsel an irgendeiner Stelle im Material hinsichtlich der Chance seines zeitlichen Eintritts gleichwertig ist. Jeder Platzwechsel gibt zur Relaxation der Probe den gleichen Beitrag, sodaß zur vollständigen Relaxation aus einem Anfangszustand eine ganz bestimmte Gesamtzahl von Platzwechseln notwendig ist. D. h., auch wenn ein Platzwechsel lokal und/oder zeitlich einem eben abgelaufenen dicht folgt, so bleibt sein Beitrag zur Entspannung derselbe, als wenn er isoliert stattfände. Damit scheinen mir die Bedingungen $\Sigma \delta n_i = v$ und der Vertauschbarkeit erfüllt zu sein.

Platzwechsel ist hierbei zweckmäßig der Umlagerungsprozeß eines Bereichs. Ich möchte sagen, daß in den Fällen, in denen Herr Magat das Wort „Auftauen" eines Mechanismus für gefährlich hält (S. 89), die Bedingungen für die Statistik gegeben sind. Es sind das zugleich jene Fälle, bei denen Kooperation nicht mitspielt.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/L., Labor Hochpolymere

Platzwechsel und Relaxation

Von F. Horst Müller, Marburg/L.

(Eingegangen am 17. September 1953)

Eine molekularphysikalische Interpretation von Relaxationsprozessen läuft stets auf die Diskussion von Umlagerungsprozessen hinaus, die statistisch in kleinen Bereichen des Materials stattfinden (eigentliche Platzwechsel, Umorientierungen, z. B. von Dipolen oder Spins usw.). Mit anderen Worten: Zu dieser Interpretation müssen dieselben molekularen Mechanismen herangezogen werden, auf deren Basis z. B. auch Phänomene wie die Diffusion erklärt werden, dieselben Mechanismen, die übrigens notwendig sind, damit sich die in der Thermodynamik und Statistik behandelten Gleichgewichtszustände überhaupt einstellen können. Sehr vereinfacht und anschaulich ausgedrückt heißt das: Friert diese innere Kinetik des Materials ein, dann und nur dann besteht die Möglichkeit, z. B. thermodynamische Nichtgleichgewichte zeitlich zu stabilisieren (etwa glasartige Zustände). Solange jedoch die innere Kinetik, d. h. eben die Möglichkeit zu lokalen Umlagerungen (hier weiterhin kurz als Platzwechsel bezeichnet) angeregt ist, wird jedes System, das irgendwie aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand herausgebracht ist, dieses wieder anstreben. Die Geschwindigkeit, mit der die Annäherung an den Gleichgewichtszustand geschieht, wird dabei proportional zu Platzwechselintensität sein (1).

Ist die Geschwindigkeit auch proportional zur „Entfernung" des Gleichgewichtes aus der Ruhelage, d. h. besteht der passende Zusammenhang in der Definition des auf gleichgewichtsbenachbarte Zustände erweiterten Begriffes der freien Energie, so spricht man von linearem Verhalten. Man gewinnt das Begriffssystem der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse: generalisierte Kräfte und Ströme. Diese Erweiterung betrachtet man für strenggültig nur in unmittelbarer Nachbarschaft von Gleichgewichtszuständen. Wenn also weiter unten auch nichtlineare Effekte diskutiert werden, so besagt dies, daß der vorläufige Gültigkeitsbereich der heutigen Theorie der irreversiblen Prozesse (2) damit überschritten wird. Man wird dann eben, genau wie auch für das lineare Gebiet, vor der Schaffung der phänamenologischen Behandlungsmethoden mittels der Theorie der irrerversiblen Prozesse auf die kinetische Betrachtungsweise zurückgreifen, zu der im übrigen keine scharfe Abgrenzung besteht (Ref. Meixner).

Das Entglasen eines Glases, dicht unter der Erweichungstemperatur, der Ausgleich von Konzentrationsgefällen durch Diffusion sind kinetische Erscheinungen, zeitabhängige Vorgänge. Bei einer großzügigen Auslegung des Begriffes „Relaxationserscheinung" sollte man diese also auch hinzuzählen. Die Zusammenhänge sind in der Tat sehr eng. Man erkennt dies instruktiv aus der von Debye gegebenen Ableitung für die DK-Dispersion, die analog zur Theorie der Brownschen Bewegung von Einstein/Smoluchowsky aufgebaut ist (3). Sehr instruktiv ist weiter ein von P. Brauer diskutierter Fall über den Farbumschlag bei Leuchtphosphoren (4), wenn diese mit Lichtblitzen verschiedener Frequenz angeregt werden. (Fall einer Art quasichemischer Reaktion zwischen Elektronen-Störstellen).

Diese engen Zusammenhänge sämtlicher kinetischer Eigenschaften sind immer im Auge zu behalten, wie auch schon klar aus einer der früheren Meixnerschen Arbeit (5) hervorgeht.

Die übliche Abgrenzung der im engeren Sinne als Relaxationsprozesses bezeichneten Vorgänge besteht wohl darin, daß man immer dann von Relaxationsverhalten spricht, wenn außer Ausgleichsvorgängen auch Beanspruchungsmöglichkeiten mit Umkehr der Richtung gegeben sind (elektrisches Wechselfeld, Zug-Druckbeanspruchung usw.). Dieses Referat soll jedoch nicht Begriffsabgrenzungen gewidmet sein, die mehr oder weniger eine Zweckmäßigkeitsfrage sein können, sondern es sollen einige Probleme über den zugrundeliegenden Elementarmechanismus, über den Zusammenhang von Platzwechsel und Relaxation, von innerer Kinetik des Materials und den in physikalischen Vorgängen auftretenden Zeitkonstanten des Materials also, angeschnitten werden.

Ohne die Allgemeinheit der Betrachtungen zu mindern, können wir von der bekannten Differentialbeziehung

$$\dot{S} = G \cdot \frac{\partial S}{\partial \gamma} - \frac{S}{\tau} \qquad [1]$$

ausgehen, in der unsere Aufmerksamkeit auf die Diskussion und Formulierung des Relaxationsgliedes $-S/\tau$ konzentriert sei. Der Ansatz $\dot{S} \sim S$ bedeutet die Beschrän-

kung auf lineares Verhalten, sofern angenommen wird, daß τ tatsächlich eine Konstante, insbes. unabhängig von S und/oder der Verformungsamplitude ist. Die Relaxation findet also offenbar durch eine Serie von Umlagerungen, Platzwechseln, statt, wobei jeder Platzwechsel einen Schritt auf den Endzustand hin bedeutet. Die Häufigkeit dieser Platzwechsel ist zu diskutieren, z. B. in den Formulierungen der reaction rate theory (6).

Tatsächlich besteht in fast jedem Material, graduell sehr unterschiedlich, eine dauernde „innere Kinetik" oberhalb der absoluten Temperatur. In jedem Material finden dauernd statistische Fluktuationen der Energie statt, die im Kristall sehr selten, in Flüssigkeiten sehr häufig zu Platzwechseln führen. Der Gaszustand schließlich existiert sozusagen überhaupt erst auf Grund der Kinetik. Der mittlere Energieinhalt, z. B. eines ccm Gas, ist konstant. Die Energie des einzelnen Gasmoleküles dagegen schwankt zeitlich zwischen 0 und einem sehr hohen Wert. Sie ändert sich bei jedem Zusammenstoß, und die mittlere Zeitspanne zwischen zwei Stößen entspricht im Falle des Gases der mittleren Platzwechselzeit. Wird nun ein gasförmiges System aus seinem Gleichgewichtszustand gebracht, z. B. durch eine äußere Scherungsbeanspruchung oder durch Konzentrationsschwankungen bei Durchgang einer Schallwelle, so wird der Impulsaustausch bei Stößen etwas bevorzugt in der Richtung ablaufen, daß das Gleichgewicht wieder angestrebt wird (7). Es überlagert sich also dem statistischen Impulsaustauschmechanismus ein gesteuerter Anteil (dieser Ausdruck wurde m. W. erstmalig von L. Prandtl (8) eingeführt). Bei kleinen Abweichungen ist dieser gesteuerte Anteil proportional zur Abweichung aus dem Gleichgewicht, so daß der Relaxationsansatz gemäß Formel [1] streng erfüllt ist.

Im Fall von Flüssigkeiten gilt dasselbe Bild, nach neueren Anschauungen veranschaulicht durch tatsächliche Platzwechsel (Andrade diskutiert nach Impulsaustausch (9)).

Ein solcher Platzwechsel wird nun nach Eyring (übrigens vorher in ganz analoger Weise von L. Prandtl) diskutiert als Übergang eines Teilchens aus einer Potential-Mulde in eine benachbarte (6, 8). Die Häufigkeit hierfür ist

$$\frac{1}{\tau} = \nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} = \nu_0 \cdot e^{+\Delta S^*/k} \cdot e^{-\frac{\Delta^* U}{kT}} \quad ; \qquad [2]$$

d. h. ein Teilchen schwingt in seiner Potentialkuhle mit der Frequenz ν_0 und macht damit $2\,\nu_0$ Versuche pro Zeiteinheit, den Potentialwall zu überspringen. Von diesen ist jeder $\exp(-\Delta F^*/kT)$- *te* im Mittel erfolgreich: Der Sprung gelingt nämlich dann, wenn eine ausreichende Aktivierungsenergie ($-\Delta U^*$) vorhanden ist und gleichzeitig die benachbarte Potentialmulde ein freier Platz ist (ΔS^*) entsprechend der Zerlegung in Aktivierungsenergie und -entropie. Hierbei muß man sich klarmachen, daß beide Größen $-\Delta U^*$, ΔS^* nur Mittelgrößen sind und ebenso wie die gleichbenannten thermodynamischen Größen ebenfalls nicht voneinander unabhängig sind (10).

Dieser Eyringsche Ansatz kann nur ein rel. grobes Bild sein. Man weiß, z. B. aus der Quantenmechanik, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit auch für den Durchgang durch den Potentialberg besteht, man weiß ferner, daß die Form des Potentialberges, bzw. der Mulde, von maßgebendem Einfluß ist. Anderes hierzu sei später erwähnt.

Prandtl und Eyring haben nun berechnet, wie die gesteuerten Platzwechsel bei immer stärker werdenden treibenden Kräften verlaufen. Man überlagert dem Potentialbergschema ein lineares Potential mit wachsender Steigung. Das Resultat ist das bekannte Sinhyb.-Gesetz, das z. B. im mechanischen Fall das Absinken der Viskosität mit dem Schergefälle bedeutet (11). Experimentell wurde es bestätigt, aber bisher nach meiner Kenntnis nur an Lösungen mit linearen Fadenmolekülen, bei denen jedoch ein viel komplizierterer Mechanismus die Ursache für dieses Verhalten sein muß (Orientierungen). Zu recht besteht es dagegen bei extrem zähen Zuständen, für die es Prandtl anwendet (Erzwungener Platzwechsel, z. B. Gletscherfließen).

Bleiben wir zunächst jedoch bei kleinsten Amplituden. Der gesteuerte Platzwechselanteil ist dann streng proportional zur Beanspruchung. Man pflegt nun an irgendeiner physikalischen Eigenschaft die Relaxationszeit und durch Messung der Temperaturabhängigkeit ihre Aufspaltung in Aktivierungsgrößen zu bestimmen. Damit wird die makroskopisch erschlossene Zeitkonstante τ streng identifiziert mit der

Platzwechselzeit, mit der Zeitkonstante τ_e der Elementarprozesse.

Dies ist aber nur in ganz wenigen Fällen erlaubt. Im allgemeinen beträgt die makroskopische Relaxationszeit ein Mehrfaches der Zeit des Elementarprozesses, bei kautschukelatischen Mechanismen kann der Faktor sogar Zehnerpotenzen betragen (Verhältnis Segmentumlagerung zur Einstellungszeit der Netzbögen!) (12).

Man sieht dies besonders leicht am Mechanismus im Gas, weshalb dieser Mechanismus auch oben schon diskutiert wurde (er wurde zudem deshalb diskutiert, um nochmals herauszustellen, daß der gasförmige Zustand grundsätzlich in gleicher Weise zu diskutieren ist wie der flüssige, wobei an Stelle des Platzwechsels der Impulsaustausch tritt, Oberbegriff: Platzwechsel im Phasenraum!).

Denken wir uns z. B. in eine Gasmenge, die sich hinsichtlich der Geschwindigkeitsverteilung nach Richtung und Größe im Boltzmanngleichgewicht befindet, plötzlich einige weitere Moleküle in einer vorgegebenen Richtung eingeschossen. Im ersten Augenblick ist hierdurch die Komponente der Maxwell-Verteilung in Richtung des Einschießens verzerrt, es ist eine Maxwell-Verteilung mit einer unsymmetrisch aufgesetzten Spitze entsprechend Zahl und Geschwindigkeit der eingeschossenen Moleküle. Der Endzustand wird wieder eine Maxwell-Verteilung sein, nunmehr nur überlagert von einer kleinen translatorischen Komponente, die sich aus der Tatsache errechnet, daß am Schluß die gesamte Gasmenge einen Impuls gemäß der Impulssumme von eingeschossenen Molekülen plus ursprünglichem Gas besitzt. Der Übergang vom Anfangs- zum Endzustand findet jedoch nicht mit Hilfe eines einzigen Zusammenstoßes für jedes eingeschossene Molekül statt, sondern er ist erst nach einigen Zusammenstößen für jedes eingeschossene Molekül bis auf den e-ten Teil erzeugt, d.h. die makroskopisch meßbare Relaxationszeit für den Ausgleich der gestörten Boltzmann-Verteilung beträgt ein kleines Vielfaches der mittleren Stoßzeit (13).

Mir scheint, daß besonders im Falle der Hochpolymeren, gewisse Folgerungen hieraus bei der Diskussion der Ergebnisse allgemein besser beachtet werden sollten (14).

Welches Bild wäre also gemäß dem Vorausgehenden für den bei Relaxation in einem Material ablaufendem Vorgang anzusetzen? Jedes Material besitzt eine gewisse innere Kinetik, d. h. in Abhängigkeit vom Aufbau, Teilchenanordnung und Temperatur finden statistisch Umlagerungsprozesse in kleinen Bereichen statt. Das Material unterliegt dauernden lokalen und zeitlichen Schwankungen. Wird es durch eine äußere Beanspruchung aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand herausgebracht, so bestehen durch diese Platzwechselmechanismen Möglichkeiten, in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Die Rückkehr erfolgt durch geeignete Kombination von Elementarprozessen. Die Zeitkonstante für den Ausgleich von verzerrten Boltzmann-Verteilungen ist dabei nicht notwendig mit der mittleren Zeit für einen Elementarprozeß identisch. Je nach der Notwendigkeit oder Möglichkeit des Zusammenwirkens von Elementarprozessen ergeben sich die aus Messungen analysierten Relaxationsspektren. Wenn hierbei der Eintritt eines Elementarprozesses das Eintreten anderer beeinflußt, so lassen sich Betrachtungen über Relaxationsspektren auch durch solche Folgerungen ergänzen, wie sie Kubát in seiner Zeitstatistik erfaßt. Dabei muß nochmals herausgestellt werden, daß etwaige durch solche Beeinflussungen entstehenden Nichtlinearitäten auch bei kleinsten Beanspruchungsamplituden schon wirksam sein könnten.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsspektren abgeleiteten Aktivierungsgrößen sind in ihrem physikalischen Sinn danach recht problematisch. Man hat gewisse Schwierigkeiten zwar anschaulich offensichtlich sinngemäß erklären können. Es scheint jedoch die Frage, ob hierauf allzuviel Wert zu legen ist.

Eine dieser Schwierigkeiten war, daß die aus Experimenten an Hochpolymeren errechneten Aktivierungsenergien ein Vielfaches der Energie einer Valenzbindung ist. Die Deutung erfolgte dadurch, daß für den Platzwechsel eines Segmentes eine gleichzeitige Anregung vieler benachbarter Segmente stattfinden muß. Die „Unit of Flow" ist ein Vielfaches des monomeren Grundbausteines. Eine andere experimentelle Tatsache, die zu detaillierten Diskussionen Anlaß gab, war die Feststellung, negativer Aktivierungsentropien. Sie wird beim Platzwechsel kleinster Partikel häufig gefunden. Man deutete sie damit, daß hier durch Zusammenrücken der Nachbarschaft, wobei in dieser Umgebung höhere Ordnung entsteht, die Umordnung des Zentralteilchens ermöglicht wird. Die Erniedrigung der Entropie in der Umgebung soll die durch den Platzwechsel des Zentralteilchens vergrößerte Entropie überwiegen (15).

Die ursprüngliche Debyesche Dipolrelaxation arbeitet mit dem Bild der Viskosität (Stockessche Formel) und greift nicht auf Elementarprozesse (Orientierungssprünge) zurück. Sie trifft i. allg. umso besser zu, je weniger die Ausrichtung der Dipole auf gewisse ausgezeichnete Richtungen beschränkt sind (16).

Die Relaxationszeit läßt sich stets als das Verhältnis einer Reibungsgröße zu der auf den Ausgangszustand zurücktreibenden Größe auffassen. Die zurücktreibende Größe ist häufig die Brownsche Bewegung, die thermische Schüttelung (kT). Im Falle einer Dipolflüssigkeit muß die Rückstellung auf die „Flüssigkeitsstruktur" erfolgen. In diesem Falle unterstützen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Dipolen die Brownsche Bewegung. So kommt es, daß bei Berücksichtigung der Dipolwechselwirkung z. B. mittels Rotationskopplung oder Onsagerfeld (beides nur Näherungen!) die Relaxationszeiten stark verkürzt werden. Man sieht, daß eine Diskussion der dielektrischen Relaxation als Wiederherstellung der vorher vorhandenen Gleichgewichts-Verteilung hier von vornherein die sinngemäßere Betrachtungsweise darstellt (17).

In Ferromagneticis kann, wie im Referat Feldtkeller auseinandergesetzt wird, u.U. normales Relaxationsverhalten festgestellt werden, obwohl der Einzelprozeß (Einstellung des Spins) im Weißschen Bezirk absolut nichtlinear ist. Nach der hier entwickelten Betrachtungsweise ist dies folgendermaßen zu verstehen: Der Elementarprozeß hier, der irgendwie ablaufen kann, ist eben das Verhalten der gesamten ferromagnetischen Einzelpartikel (Weißscher Bezirke). Das Zusammenwirken dieser Bezirke führt zu einer normalen Dispersion, da offensichtlich die gegenseitige Beeinflussung nicht anders ist als z. B. die von Dipolen in einer Flüssigkeit auch, nämlich Wärmebewegung und Dipolkopplung der magn. Moment der Bezirke.

Kehren wir zum Fließmechanismus zurück! Die bisherigen Betrachtungen betrafen den linearen Bereich. In diesem verläuft also ein kleiner Teil der statistischen Elementarprozesse gesteuert, und zwar derart, daß dieser Anteil sich verdoppelt bei Verdopplung der Beanspruchung. Könnte man annehmen, daß auch bei beliebig großen Beanspruchungen die Relaxationsgeschwindigkeit nur dadurch allein ansteigen kann, daß ein immer größerer Teil der an sich statistisch stattfindenden Elementarprozesse gesteuert verläuft, könnte man also annehmen, daß die Zahl der überhaupt möglichen Platzwechsel durch die wachsende Beanspruchung nicht vermehrt werden kann, so muß für die Relaxationsgeschwindigkeit eine obere Grenze existieren. Sie würde nämlich dann erreicht, wenn sämtliche statistische Platzwechsel gesteuert ablaufen. Es besteht eine gewisse lose Analogie (18) zum dielektrischen Verhalten: Die Dielektrizitätskonstante zeigt Sättigung, wenn sämtliche Dipole orientiert sind. Ebenso wie die Sättigung der DK wird sich vermutlich dieser Sättigungseffekt für gesteuerte Platzwechsel schon dann als Abweichung bemerkbar machen, wenn der gesteuerte Anteil erst einige Prozent der statistischen Platzwechsel beträgt. Wesentlich ist, daß beim Fließen hieraus — anders als dem Sinh-Gesetz entsprechend — eine Viskositätserhöhung resultiert.

Nun liegen die Verhältnisse hier etwas komplizierter, da bei genügend großer Beanspruchung auch zusätzliche Platzwechsel ermöglicht werden. Diesen erzwungenen Platzwechseln entspricht bis zum gewissen Grade die Errechnung des hyperbolischen Sinus-Gesetzes für die Viskosität. Man spricht bei Flüssigkeiten vom Aufreißen zusätzlicher Löcher durch die Beanspruchung. Es wäre eine Frage genauerer Durchrechnung, inwieweit die durch erzwungene Platzwechsel zustandekommende Verminderung der Viskosität von vornherein die wegen der „Sättigung" zu erwartende Viskositätserhöhung überkompensiert.

Im Falle des Mechanismus beim Gas kann man jedoch ohne Rechnung anschaulich übersehen, daß anfänglich eine Viskositätserhöhung stattfinden sollte. Man muß dazu zeigen, daß mit wachsender Einschußgeschwindigkeit im obengenannten Beispiel die Relaxation der gestörten Boltzmann-Verteilung zunächst langsamer abläuft. Bei größeren Differenzen der Geschwindigkeiten von stoßenden Gasmolekülen ergibt sich bekanntlich eine Persistenz der Stoßrichtung. Das bedeutet jedoch, daß der Impuls-Ausgleich weniger effektiv wird und daß etwas mehr Stöße notwendig sind, um die Störung der Geschwindigkeitsverteilung auf den e-ten Teil abzubauen (19).

Hinsichtlich der erzwungenen Platzwechsel ließen sich ebenfalls weitere Einzel-

heiten sagen, die aus unseren Erfahrungen aus Experimenten über Kaltverstreckung folgen, und die diese Behauptung allgemeiner stützen (26,21).

Die Diskussion der Elementarprozesse geht heute aus von der reaction rate theory. In dieser werden die Potentialmulden als zeitlich stationär, permanent betrachtet. Jedenfalls wird ihre Existenzzeit als ein großes Vielfaches der mittleren Zeitkonstante des Elementarprozesses angesehen. De facto kann dieses Bild jedoch, wenigstens bei Flüssigkeiten nicht zutreffen, so daß es im Grund höchst erstaunlich ist, inwieweit überhaupt derart zutreffende Schlüsse aus ihm gezogen werden können (22).

Eine rechnerische Diskussion fluktuierender Potentialmulden wurde vor längerer Zeit von W. Holzmüller (23) versucht, ist aber kaum durchführbar. Dagegen hat Garton (24) mit einem gewissen recht interessanten Erfolg die Auswirkung von entstehenden „temporären" Kuhlen und damit das Hinzukommen von Übergängen zwischen diesen und den „permanenten" diskutiert. Dabei ist angenommen, daß solche Kuhlen umso wahrscheinlicher sind, je flacher sie sind. Die Häufigkeit der Kuhlen proportional zu einem Boltzmann-Faktor $e^{-w/kT}$ zu setzen, ist dem Problem angepaßt, da ihre Ausbildung im Gleichgewicht mit der Wärmebewegung sein soll.

Mit diesen Annahmen kann Garton die kleinen und frequenzunabhängigen Verluste weitab von eigentlichen Dispersionsstellen deuten. Das zugehörige Frequenzspektrum ist die verschiedentlich bei Analysen auftretende logarithmische Verteilung:

$$F(\tau)\, d\tau = \frac{a}{\tau}\, d\tau = a\, d \ln \tau$$

M. E. ist auch dieser Gartonsche Versuch, die molekularstatistische Deutung mit aktivierten Platzwechselmechanismen unter Hinzunahme von temporären zu den permanenten Kuhlen ein beachtenswerter Hinweis auf eine mögliche Vervollständigung.

Wenn wir das physikalische Verhalten von einem Stück Materie in sämtlichen Hinsichten diskutieren wollen, so stoßen wir auf solche Eigenschaften, die allein von der mittleren Anordnung der Teilchen, ihrer gegenseitigen energiemäßigen Verkopplung und dem mittleren kinetischen Energieinhalt abhängen. Diese Eigenschaften sind zeitunabhängig, lassen sich phänomenologisch durch die Thermodynamik und molekular durch die Statistik deuten. Zu ihnen gehören Wärmeausdehnung, spezifische Wärme usw. Kennt man die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen, so wird der Zustand durch Bildung der Zustandssumme oder Verteilungsfunktion beschrieben. Derjenige Zustand entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht, für den die zugehörige Zustandssumme ein Maximum wird. Die aus ihr abgeleitete thermodynamische Größe der freien Energie wird ein Minimum. Der Verteilungsparameter ist die absolute Temperatur, genauer $1/kT$. Die Statistik der Teilchen wird hierbei über eine praktisch unendlich große Zahl erstreckt.

Andere Eigenschaften, wie z. B. Diffusion, Viskosität usw., lassen sich nicht derart behandeln. In sie geht die Zeit ex- oder implicit ein. Die eine Behandlungmethode besteht darin, als ihre Ursache aktivierte Prozesse zu diskutieren, z. B. Platzwechsel. Die hierin erscheinenden Aktivierungsgrößen sind etwas völlig anderes als die in gleicher Weise bezeichneten für die thermodynamischen Zustände maßgebenden thermodynamischen Größen.

Eine andere Behandlungsmethode ist die, in der Statistik das Augenmerk auf die statistischen Schwankungen zu richten.

Es erhebt sich die Frage, ob bei geeigneter Erweiterung der Begriffssysteme es möglich sein könnte, doch schließlich zu Zusammenhängen zwischenden Aktivierungsgrößen und den thermodynamischen Größen zu kommen, allerdings nicht unmittelbar zu solchen mit den letzteren selbst, sondern zu Beziehungen mit den Schwankungen der thermodynamischen Größen in kleinen Bereichen. Die thermodynamischen Größen sind ja deshalb praktisch absolut scharfe Zahlenwerte, weil die Mittelung stets über unendlich viele statistische Elemente durchgeführt wird. Würde man nur über Anordnung und mittleren Energieinhalt einiger weniger Teilchen mitteln, so werden die statistischen Aussagen unsicher, und zwar umso unsicherer, je geringer die Zahl der statistischen Elemente ist. Mit anderen Worten: In kleinen Bereichen können starke Schwankungen in Anordnung und Energieinhalt (Temperatur) stattfinden. Und gerade diesen

Schwankungen entsprechend regelt sich die Häufigkeit der Platzwechsel. Die Schwierigkeit hierbei ist, daß bei Betrachtung dieser statistischen Schwankungen in passender Weise die Zeit eingeführt werden muß, die in der eigentlichen thermodynamischen Statistik völlig herausfällt.

Im Grunde muß es sich hierbei um das Suchen einer Erweiterung der Statistik in der Art handeln, wie die Theorie der irreversiblen Prozesse die Thermodynamik „erweitert"; denn diese zuletzt betrachteten kinetischen Eigenschaften können heute größtenteils mit der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse phänomenologisch erfaßt werden. Mir scheint, daß hierzu u.a. die Weiterverfolgung der von Kubát in seinen Arbeiten diskutierten Probleme vielleicht Möglichkeiten eröffnet. Wenn man die reine Zeitstatistik aufstellt, so wird hierbei in genauer Analogie zur Zustandssumme eine Zeitsumme aufgestellt. Den Teilchen entsprechen die Elementarprozesse, deren Gesamtzahl konstant gehalten wird, der Gesamtenergie formal entspricht die analog gebildete Zeitsumme, zu der ein später fallender Elementarprozeß jeweils den entsprechend höheren Beitrag gibt. Unter Konstanthaltung der Gesamtzeit und der Zahl der Elementarprozesse wird die Zeitsumme zu einem Extremum, wenn der zeitliche Ablauf die höchste Realisierungswahrscheinlichkeit besitzt. Verteilungsparameter hierbei ist die Relaxationszeit.

Es könnte nun sein, daß diese Art Zeitstatistik der phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse in ähnlicher Art zugeordnet ist wie die thermodynamische Statistik der Thermodynamik. Dies Ganze bedeutet jedoch erst eine Vermutung für einen Weg zu einem entsprechenden theoretischen Gebäude, das schließlich durch geeignete Vereinigung beider Begriffssysteme eine endgültige Gestalt erhalten müßte.

Zusammenfassung

Es wird der Zusammenhang von Relaxation und zugehörigem Elementarprozeß diskutiert, insbesondere unter dem Gesichtspunkt, daß die Elementarprozesse in Platzwechselprozessen bestehen. Deformation oder elektrisches Feld, jede Beanspruchung verändert den statistischen Ablauf der Platzwechselvorgänge. Diese sind teilweise gesteuert. Man wird außerdem auch die Zahl der normalerweise stattfindenden statistischen Platzwechsel bei großen Beanspruchungen erhöht (erzwungene Platzwechsel). Die Diskussion im Einzelnen führt dazu, verschiedene Anomalien besser zu verstehen. Sie führt ferner dazu, das einfache Bild der Reaktionskinetischen Deutung auf evtl. mögliche Ergänzungen hin zu diskutieren, insbesondere aber nochmals zu betonen, daß wohl die sinngemäßeste Behandlung der Relaxationsphänomene auf der Basis der Schwankungstheorie erfolgen muß.

Literatur

1) Vergleiche Müller, F. H., Kolloid-Z. **123**, 65 (1951), Physikalische Blätter **9**, 154, 199 (1953).

2) Siehe z. B. Groot S. R. de, Thermodynamics of Irreversible Processes (1951).

3) Debye, P., Polare Molekeln, (Leipzig 1929).

4) Brauer, P., Optik **2**, 399—414 (1947).

5) Meixner, J., Z. Naturforsch. **1949**, 4a.

6) Gladstone, Laidler u. Eyring, The theory of Rate Processes, (New York 1941).

7) Müller, F. H., Second Intern. Congress on Rheology S. M. 62 (London 1954).

8) Prandtl, L., Physik. Berichte **5**, 167 (1949).

9) Andrade, E. N. da C., Philos. Magazine **17**, 712 (1934).

10) Innere Energie und Entropie sind bekanntlich über die Zustandssumme hinweg voneinander abhängig. Dasselbe muß auch für die entsprechenden Aktivierungsgrößen gelten.

11) Normalzähes Verhalten nach Prandtl. Beschreibung der Strukturviskosität nach Eyring.

12) Bei Diskussion von Knäuelviskositäten an gelösten Fadenmolekülen ist dies beachtet.

13) Man vergleiche die Rechnung zur Neutronenverlangsamung.

14) Bei denen zur Umlagerung z. B. eines Netzbogens sehr viele Einzelumlagerungen von Segmenten notwendig sind.

15) Einzelheiten und Literatur bei Müller F. H. und Chr. Schmelzer, Ergebn. ex. Naturwiss. **25**, 359 (1951).

16) Frank, F. C., Trans. Faraday Soc. **32**, 1634 (1936). Im Falle von Stokes, d. h. zum Übergang auf die Kontinuumsbetrachtung mittels Viskosität wird die Zahl der erlaubten Orientierungen (Freiheitsgrade) sozusagen unendlich. Man kann auf diese Weise sehr gut die Grenzen des Debyeschen Bildes mit der reibenden Molekülkugel verstehen und diskutieren (vergl. 15).

17) Die Berechnung der Relaxationszeit der Dipole gemäß ist sozusagen gleichwertig mit der Reduktion auf Rückstellung nur durch die Wärmebewegung.

18) Lose Analogie deshalb, weil letztere sich auf Gleichgewichtszustände bezieht, während es beim Fließen sich um stationäre Nichtgleichgewichtszustände handelt.

19) D. h. aber: Verlängerung der Relaxationszeit bei steigender Einschußgeschwindigkeit, anders gesagt: dynamische Verfestigung. Unseres Erachtens bietet sich hier eine neue Möglichkeit, die Entstehung der Turbulenz zu erklären (Kolloid-Z. **129**, 146, 1952).

20) Extrait de Comptes Rendus de la 2e Réunion de Chimie Physique (2—7 juin 1952, Paris); Schweizer Archiv **19**, 78 (1953).

21) Man muß Anisotropie der Platzwechselhäufigkeit, vor allem cooperativen Ablauf annehmen, um die Bildung der Fließzone zu verstehen. (Näheres demnächst in der Dissertation von K. Jäckel in dieser Zeitschrift), ferner Müller und Jäckel, Kolloid-Z. **129**, 145 (1952); Müller und Brauer **135**, 65 (1954).

22) Man vergleiche hier auch die Folgerungen von Magat über die Existenzzeit von Assoziaten (s. Ref.). Siehe ferner: Müller und Schmelzer l. c.

23) Holzmüller, W., Physik Z. **41**, 499 (1940).

24) Garton, C. G., Trans. Faraday Soc. **42A**, 56 (1947).

Diskussion

Diskussionsleiter: M. Magat (Paris)

E. Jenckel (Aachen). Ich wollte fragen: Sie haben in den Potentialberg eine kleine Nebenmulde eingezeichnet. Ich sehe nicht recht ein, woher dieses Nebenminimum kommt. Wenn man Sie eben in Ihrem Referat hörte, könnte man denken, daß diese Nebenmulde nur zwecks Erklärung der Strukturviskosität o. ä. erfunden worden wäre.

F. H. Müller (Marburg/L.). Diese Nebenminima rühren von der Berücksichtigung der thermischen Bewegung (s. auch S. 90) auf das Potentialgebirge her. Temporär kann eine Mulde auf einem Potentialberg, so nimmt es Garton an, dadurch entstehen, daß die Anordnung der umgebenden Moleküle thermische Schwankungen ausführt. Diese Nebenminima bestehen nur für kurze Zeit, sehr flache kommen häufig vor und existieren sehr kurze Zeit, etwas tiefere treten seltener ein, gleichen sich aber langsamer aus. Es wird nun der Platzwechsel zwischen den permanenten und den temporären Kuhlen zusätzlich berücksichtigt.

E. Jenckel (Aachen). Kann man bei der Strukturviskosität etwa folgendermaßen vorgehen: wir betrachten die Flüssigkeit als ein Gitter. Wenn wir eine kleine Spannung anlegen, ein kleines Fließgefälle, dann ist dieses Gitter nahe bei seinem Gleichgewicht im Sinne Ihrer Ausführungen. Wenn man dagegen ein großes Fließgefälle anlegt, dann ist das Gitter weitab vom Gleichgewicht. Man könnte dann vielleicht sagen, das Gitter ist im letzten Fall erschüttert. Das würde dann etwa bedeuten, daß das Gitter locker wäre bzw. daß die Potentialberge kleiner werden. Das würde eine gewisse Analogie haben — und daher komme ich darauf — zu der einphasigen Umwandlung in Kristallen, Orientierungsumwandlungen usw. Dort wird auch mit solchen Vorstellungen operiert (kooperativer Effekt). Je erschütterter und umgewandelter das Gitter schon ist, um so leichter kippt es weiter.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die Betrachtungen von Garton haben nichts mit Amplitudenabhängigkeit zu tun, der Mechanismusfunktioniert bei beliebig kleinen Beanspruchungen. Er wurde ja für den dielektrischen Fall angewendet, bei dem man eine Amplitudenabhängigkeit (DK = Funktion der Feldstärke) ohnehin nur bei sehr hohen Feldstärken beobachten könnte.

Es ist dagegen eine völlig unabhängige Frage, inwieweit die von Ihnen gegebene Skizze eine mögliche Erklärung für die Strukturviskosität darstellt. Das glaube ich durchaus, wenn es sich nicht um Substanzen mit Fadenmolekülen handelt, bei denen dann Orientierungseffekte eine wesentliche Rolle mitspielen würden.

A. Münster (Frankfurt/M.). Ich möchte die Bemerkung von Herrn Jenckel noch dahingehend präzisieren: mir scheint, wenn dieses Nebenmaximum einen beobachtbaren Effekt geben soll, dann müßte eine derartige Deformation des ursprünglichen Potentialberges ganz besonders bevorzugt sein gegenüber allen übrigen denkbaren Deformationen. Es sind ja beliebig viele davon denkbar. Ich weiß nicht, ob das richtig ist.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die hier zu erklärenden Effekte sind sehr klein: $tg\,\delta$-Werte von 10^{-3} weit ab von den eigentlichen Dispersionsstellen mit $tg\,\delta \cong 1$. Im Falle eines Dipols würde es gar keine so ausgeprägte Bevorzugung bedeuten, obgleich auch dieses Bild von Garton eine sehr grobe Näherung sein wird gegenüber dem, was die thermische Bewegung tatsächlich verursacht.

P. Henninger (Karlsruhe). Die Erklärung der frequenzunabhängigen kleinen Verluste erfordert doch meines Erachtens, wie Herr Münster schon sagte, eine ganz bestimmte Verteilung dieser Mulden, also eine sehr detailliert vorgeschriebene Deformation des Potentialgebirges.

F. H. Müller (Marburg/L.). Tatsächlich kommt es auf eine ziemlich spezifische Verteilung der Potentialmulden heraus.

M. Magat (Paris). Wo befindet sich diese Mulde genau? Wenn sie hinter dem Gipfel sitzt, wird natürlich die Aktivierungsenergie nicht beeinflußt, weil dieselbe ja durch die Maximalhöhe gegeben ist.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die genaue Lage und die Symmetrie ist in Gartons Rechnung nicht wesentlich. Wesentlich ist nur, daß durch die thermische Bewegung das Potentialgebirge modifiziert wird, fluktuiert. Es ist eine besondere Art schwankungstheoretischer Betrachtung. Es treten temporäre Kuhlen auf, die um so wahrscheinlicher sind, je flacher sie sind. Und deshalb treten jetzt Übergänge auf, nicht nur zwischen den stationären Kuhlen, sondern auch von diesen zu den temporären. Wenn die Häufigkeit dieser Mulden mit der Tiefe w nach einem solchen Verteilungsgesetz $e^{-w/RT}$ schwankt, so kommt gerade das logarithmische Frequenzspektrum

$$G(\tau) = \frac{d\,\tau}{\tau} = d \ln \tau$$

heraus.

Wir rechnen mit dem Bild der Potentialmulden und der reaction-rate-theory für die Platzwechsel. Tatsächlich schwankt doch das Potentialgebirge dauernd durch die thermischen Fluktuationen und die Platzwechsel selbst. So rechnet man also mit einer groben Näherung und es ist erstaunlich, wie weitgehend damit die Haupteffekte schon erfaßt werden. Es ist also nicht erstaunlich, daß in feineren Zügen Abweichungen auftreten. Man kann nun das Bild ergänzen. Es ist jedoch die Frage, ob solche Erweiterungen, wie die von Garton, nicht zu speziell sind. Sie liefern zwar die Erklärung eines Effektes, andere Effekte wiederum nicht. Das Eyringsche Bild selbst hat auch schon Kritik erfahren. Man braucht die Existenz des mestastabilen Niveaus auf dem Gipfel. Die Erfolge von Eyrings Theorie haben dazu geführt, daß sein Modell in mancher Hinsicht überbeansprucht wird, so wie es mit dem Bild der Stokeschen Kugel bei der dielektrischen Dispersion geschah.

J. H. van Santen (Eindhoven). Die Eyringsche Theorie ist streng an gewisse einfache Voraussetzungen gebunden. Eine davon ist, daß der Übergang nur einen einzigen Schwingungs-Freiheitsgrad in eine Reaktionskoordinate überführt. Die Eyringsche Theorie gilt also streng gesprochen nur für isolierte, einzelne Reaktionen. Gibt es nun Fälle, in denen man dies erwarten darf? Mir scheint das ziemlich schwierig. Man könnte sagen, das Bild ist zu einfach. Man hat nicht nur einen einzelnen Freiheitsgrad, der in eine Reaktionskoordinate überführt wird. Vielleicht nimmt man den Komplex zu klein an. Glauben Sie, daß dann noch Platz für einen solchen Mechanismus vorhanden ist?

F. H. Müller (Marburg/L.). Für einen solchen Mechanismus wie hier bei diesen fluktuierenden Sekundärkuhlen?

J. H. van Santen (Eindhoven). Ich glaube, man könnte einfach die Umgebung der Stelle, an der der Sprung stattfindet, als eine ziemlich komplizierte Molekel betrachten, die sich isolieren läßt, wie das Molekül im Gas. Meine Frage ist die, gilt nun auch für eine solche „Gasreaktion" das Bild mit den Sekundärkuhlen und der zugehörigen Relaxationszeitverteilung?

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich weiß es nicht. Ich glaube es nicht.

J. H. van Santen (Eindhoven). Nein? Sie glauben, der Gartonsche Mechanismus sei lediglich ein Mechanismus, der in kondensierter Phase möglich ist?

F. H. Müller (Marburg/L.). Wenn der Komplex nicht zu klein gewählt ist, so darf man vielleicht doch den Gartonschen Mechanismus als möglich annehmen. Es ist eine besondere Art der Erweiterung des Platzwechselbildes, das sich offensichtlich nicht konsequent mit den normalen Voraussetzungen des gewöhnlichen Eyringschen Bildes vereinbaren läßt. Das Eyringsche Bild ist darauf angewiesen, mit einem festen Potentialgebirge zu arbeiten. Es ist schwer, im einzelnen zu übersehen, was geschieht, wenn das Potentialgebirge laufend statistisch schwankt. Soviel ich mich entsinne, braucht man das metastabile Niveau auf dem Gipfel, damit eine gewisse Konzentration angeregter Teilchen in diesem metastabilen Niveau, die dann für den Übergang maßgebend sind, berechnet werden kann. Wenn die Gipfel und Täler fluktuieren, können sich diese angeregten Konzentrationen vielleicht gar nicht mehr richtig einstellen. Ich sagte schon, daß in dieser Richtung das so erfolgreiche Eyringsche Bild Angriffen ausgesetzt ist.

M. Magat (Paris). Um die Eyringsche Formel für chemische Reaktionen abzuleiten, braucht man nicht metastabile Zustände anzunehmen. Man bekommt die Formel direkt aus der quantenmechanischen Stoßtheorie, wenn man die wohlbegründete Näherung durch Stoßkomplex benutzt.

J. Pawlowski (Leverkusen). Bei der Betrachtung struktur-viskoser Vorgänge soll man beachten, daß es zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen gibt, die phänomenologisch unter dem Begriff der Strukturviskosität zusammengefaßt werden. In einem Falle handelt es sich um die gesteuerten Platzwechselvorgänge im Sinne der Untersuchungen von Prandtl. Bei diesen Betrachtungen wird das Phänomen des Fließens schlechthin auf die elementaren unstetigen Prozesse zurückgeführt, und es wird gezeigt, daß bereits in diesem Platzwechselmechanismus die Ursachen für das, nach Prandtl „normal-zähe" Verhalten, welches man jedoch ebenso gut als Strukturviskosität bezeichnen kann, enthalten sind. Je weiter man sich jedoch von den wasserähnlichen Substanzen in Richtung auf die hochviskosen Lösungen der Polymeren bewegt, desto stärker tritt ein anderer Mechanismus als Ursache für das struktur-viskose Verhalten der Substanzen in den Vordergrund. Es handelt sich dabei um Vorgänge, die sich in größeren Dimensionen abspielen, als dies bei den Platzwechselvorgängen der Fall ist, so daß man das Fließen des Lösungsmittels im Sinne der Kontinuumsmechanik betrachtet. Der struktur-viskose Charakter der Substanzen wird hier durch die Orientierungs-, Entknäuelungs- und dergleichen Vorgänge im Sinne der Kuhnschen Vorstellungen verursacht.

Ich bin daher der Meinung, daß auch bei der Diskussion der struktur-viskosen Erscheinungen dieser doppelten Natur des Vorganges Rechnung getragen werden sollte.

Speziell zur Anwendung des Sinus-hyperbolicus-Gesetzes von Prandtl. Ich habe interessehalber einmal versucht, die Ergebnisse, die von Scheele in der Kolloid-Z.*) an Polyvinylchlorid veröffentlicht wurden, und die er so schön durch eine Potenzfunktion wiedergegeben hat, mit Sinus-hyperbolicus-Funktion darzustellen. Es zeigte sich, daß das Sinus-hyperbolicus-Gesetz ohne weiteres auf dieses Versuchsmaterial anwendbar ist. Damit war zunächst gezeigt, daß es nicht unbedingt erforderlich ist, ein Potenzgesetz anzuwenden. Aber hier kommt es mir auf etwas anderes an. Bei der Anwendung des Sinus-hyperbolicus-Gesetzes muß man sich vergegenwärtigen, daß dies eine Funktion ist, die in vielen Fällen zur Approximation gebraucht werden kann. Die Entscheidung über die physikalische Zweckmäßigkeit der Approximation liegt eigentlich bei der Temperaturabhängigkeit der Konstanten. Auf Grund des statistischen Vorganges, den Prandtl sich bei der Ableitung seines Gesetzes gedacht hat, kann man über den Temperaturverlauf der beiden Konstanten seines Gesetzes einige Aussagen machen. Es stellt sich nun mehrfach heraus, daß bei Vorgängen in hochpolymeren Substanzen, die zwar mit dem Sinus-hyperbolicus-Gesetz approximierbar sind, die Konstanten sich nicht in dem Sinne ändern, wie es nach den Platzwechselvorgängen sein sollte.

*) s. W. Scheele und P. Pimm; Kolloid-Z. **120**, 103 (1951) und später.

F. H. Müller (Marburg). Ich verweise hierzu auf mein Ref. S. 208 rechts unten.

M. Magat (Paris). Ich möchte zwei Bemerkungen machen; die eine ist eine rein historische. Das Bild des Überganges über eine Potentialschwelle wird im allgemeinen Prandtl oder Eyring zugeschrieben. Es wurde aber schon im Jahre 1914 von Marcelin in seiner Doktorarbeit beschrieben. Er hat es damals für die chemischen Prozesse ausgearbeitet, hat aber genau angegeben, wie es auch auf andere Prozesse, wie Diffusion und Viskosität, erweitert werden kann. Natürlich konnte er damals keine quantenmechanische Rechnung über die Höhe des Berges machen. Aber alle Prinzipien und die ganze Theorie ist schon bei ihm vorhanden. Das sagt Eyring sogar in seinem Buche in einer Anmerkung irgendwo. Marcelin ist leider im Sommer 1914 gefallen.

Der zweite Punkt bezieht sich auf die Bedeutung der negativen Entropie. Ich glaube, wenn wir es mit einem Molekül zu tun haben, dürfen wir nicht nur seine äußeren Freiheitsgrade betrachten, sondern müssen auch die inneren Freiheitsgrade berücksichtigen. Wenn wir ein Kettenmolekül haben, sagen wir etwa Butan, so gibt es verschiedene mögliche Konfigurationen des Moleküls. Wenn beim Übergang eine oder mehrere Konfigurationen aus sterischen Gründen ausgeschlossen werden, wie es z. B. bei chemischen Reaktionen vorkommt, dann bedeutet dies, daß die Entropie des Moleküls im aktivierten Zustand kleiner ist als vorher. Diese Abnahme der inneren Entropie des Moleküls während der Reaktion kann zuweilen die Zunahme der äußeren Ordnungsentropie übersteigen, und die Aktivierungsentropie wird negativ. Im allgemeinen sind negative Aktivierungsenergien sehr klein.

F. H. Müller (Marburg/L.). In der Tat ergeben sich negative Aktivierungsentropien experimentell nur dann, wenn die notwendige Aktivierung sehr gering ist. Die Erklärung schien anfänglich Schwierigkeiten zu machen. Die Vorstellung, auf die man dann zurückkam — wenngleich vielleicht nicht allgemein akzeptiert —, ist die, daß beim Orientierungswechsel z. B. eines kleinen Dipolmoleküls die Nachbarmoleküle von diesem etwas wegrücken, wodurch sich in der Umgebung die Entropie verkleinern kann. Diese Entropieverringerung übersteigt die Unordnung, die das platzwechselnde Teilchen selbst verursacht. Eine weitere Deutung stammt von

Levi. Die Deutung von Herrn Magat, in passenden Fällen, halte ich aber für ebenso berechtigt.

Vielleicht führen hier aber diese Details etwas zu weit. Ich hätte dagegen noch gern eine Frage an Herrn Meixner gerichtet: es ist doch so, daß man einerseits die Aktivierungsgrößen, andererseits die thermodynamischen Größen vorliegen hat. Gibt es nicht irgendwie eine Möglichkeit, einen Zusammenhang dieser beiden Größensysteme zu formulieren? Vielleicht in der Form, daß man statistische Schwankungen der thermodynamischen Größen und Aktivierungsgrößen verkoppelt?

J. Meixner (Aachen). Ja natürlich; die Relaxationstheorie oder allgemeiner die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse läßt sich ja über die Theorie der Schwankungen gewinnen. Aber durch die Hintertür kommen die Aktivierungsenergien wieder herein. Im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik selbst lassen sich nicht alle Schwankungseigenschaften eines Systems ermitteln; nur die quadratischen Mittelwerte in der Zeit von schwankenden Größen $\xi(t)$ oder auch die Mittelwerte von Produkten solcher lassen sich durch thermodynamische Größen ausdrücken. Wenn ich aber etwa die Frage stelle, was habe ich im Mittel zur Zeit $t + T$ zu erwarten, wenn ich weiß, daß sich ein Molekül zur Zeit t an einer bestimmten Stelle befindet, so wird auch diese Frage von der Schwankungstheorie beantwortet, aber es kommt dann — was hier nicht näher begründet werden kann — auf zeitliche Mittelwerte über $\xi(t) \cdot \xi(t + T)$ an und diese hängen von T ab und es gehen in sie die der Gleichgewichtsthermodynamik fremden Relaxationszeiten ein. Um diese Relaxationszeiten zu verstehen, braucht man aber gerade wieder die Aktivierungsenergien.

F. H. Müller (Marburg/L.). Ich meinte es folgendermaßen: wie in der Diskussion beim Referat Kubát angeschnitten, scheint der Fall möglich zu sein, daß Platzwechsel sich beeinflussen: dann, wenn ein Platzwechsel stattfindet, ist die Chance für einen weiteren vergrößert oder verringert (nicht-Maxwellsch), an dem Ort, an dem einer stattfindet, ist die Chance für einen weiteren geändert (z. B. Kaltverstreckung).

In der Thermodynamik zeigt sich, daß die thermischen Umwandlungen, insbesondere die Koexistenzphänomene nur mit Kooperation erklärt werden können: der Ordnungszustand an einer Stelle ist zwangsläufig abhängig von der Umgebung. Herr Münster hat gezeigt, daß Umwandlungen erster und höherer Ordnung ohne Auftreten ausreichender Schwankungen nicht verstanden werden können. Hierbei scheint es mir vor allem auf die lokalen Schwankungen anzukommen, da die Zeit in der Thermodynamik keine Rolle spielt: es kommt nur darauf an, zu finden, daß z. B. die Koexistenz zweier Zustände eintritt. Die Thermodynamik besagt nichts darüber, wie schnell sich das Gleichgewicht einstellt.

Im Fall der Relaxation wird dagegen der zeitliche Ablauf der Schwankung stärker in den Vordergrund treten müssen. Könnte es nicht so sein, daß man zu neuen Konsequenzen käme, wenn man die in der Statistik übliche Gleichheit von Zeit- und Scharmittel fallen läßt? Eine solche Änderung wäre natürlich sehr grundlegend und unter Umständen ließen sich viele Aussagen der Statistik nicht mehr gewinnen. Aber vielleicht ist das gleichbedeutend mit dem, was Sie vorhin sagten: Man muß dann Relaxationszeiten oder Aktivierungsenergien als neue Größen einführen.

J. Meixner (Aachen). Es gibt tatsächlich bereits Abänderungen und Verallgemeinerungen der statistischen Mechanik, die zeitabhängige Prozesse zu erfassen erlauben. Hierzu wären insbesondere die Arbeiten von Bergmann*) zu nennen.

F. H. Müller (Marburg/L.). Diese ganzen Betrachtungen sind sicher sehr schwierig und auch sehr heikel. Wenn man jedoch derartige Überlegungen wie die von Garton versuchsweise angestellten nimmt und die Grenzen des Eyringschen Bildes sich vor Augen führt, dann wird man ziemlich zwangsweise zu der Meinung veranlaßt, daß die Lösung auf allgemeinen Grundlagen der Schwankungstheorie bestehen sollte. Ich darf hier nochmals an eine im ersten Augenblick erhebliche Schwierigkeit für die experimentell bei Hochpolymeren z. B. im dielektrischen Fall errechneten Werte der Aktivierungsgrößen erinnern. Diese sind häufig so hoch, daß sie die Valenzbindungsenergien überschreiten. Man erklärt die Verhältnisse so, daß jeweils eine ganze Zahl monomerer Reste thermisch und daher mit kleinerem Energiebetrag angeregt sein muß, um dem in der Mitte des Komplexes liegenden Dipol das Umklappen zu ermöglichen. Diese Vorstellung führt uns auf ein ganz bestimmtes Bild für die Schwankung. Es ist zwar eine sehr große Schwankung, doch über ein größeres Volumenelement verteilt. Aus dielektrischen Messungen resultiert also, daß die Konzentrierung einer Schwankung solcher Größe in einem Volumen von 20—100 monomeren Resten relativ häufig vorkommt, in einem Volumen von einem monomeren Rest würde eine solche große Schwankung dagegen äußerst selten oder garnicht auftreten. Wenn nämlich letzteres so häufig passieren würde, wie es zur Erklärung des dielektrischen Verlustes notwendig wäre, so müßten hochpolymere Stoffe sämtlich durch Zerreißen von Valenzbindungen thermisch abgebaut werden.

Mir scheint, daß in vielen unserer heutigen experimentellen Kenntnisse und der hierzu geprägten molekularphysikalischen Deutung schon erhebliches Material vorliegt, das für einen Ausbau der Schwankungstheorie von Nutzen sein könnte.

H. Weymann (Aachen). Herr Müller meinte soeben, daß die Aktivierungsenergien nicht richtig herauskommen. Ich habe das für Polystyrol nachgerechnet und erhielt pro Fließeinheit $1—1{,}5 \cdot 10^{-12}$ erg, das sind 0,6 bis 1 eV. Das Volumen der Fließeinheiten ergibt sich zu 0,7 bis $1{,}5 \cdot 10^{-17}$ cm³, entsprechend einem mittleren Durchmesser von 10^{-6} cm, was nicht so unvernünftig erscheint. Wenn man sich überlegt, daß die Ablösearbeit der Elektronen aus Metallen einige eV. beträgt, erscheint die Aktivierungsenergie bei Polystyrol ganz plausibel, um so mehr, als es sich hierbei ja um Wechselwirkungen viel größerer Komplexe handelt. Dann möchte ich noch zu der Bemerkung von Herrn Pawlowski sagen, daß die Abhängigkeit der Konstanten der Sinh-Formel sich aus der Prandtlschen Theorie schlecht ableiten läßt. Wenn man jedoch die Eyringsche Theorie zu Grunde legt, kann man aus den Konstanten A das Volumen der Fließeinheiten, aus C die Aktivierungsenergie ausrechnen. Trägt man diese Größen als Funktion der Konzentration oder der Temperatur auf, so ergeben sich ganz vernünftige Zusammenhänge.

F. H. Müller (Marburg/L.). Die von Herrn Weymann angegebene Fließeinheit umfaßt eben tatsächlich viele monomere Reste 20—100. Und diesen meinte ich.

M. Magat (Paris). Es liegen keine weiteren Meldungen zur Diskussion mehr vor. Bevor dann die Diskussionstagung durch Herrn Müller, dem ich gleich wieder das Wort zurückgeben will, abgeschlossen wird, möchte ich Herrn Casimir das Wort erteilen.

*) Phys. Rev. **84**, 1026 (1951) und Bergmann und Thomson, Phys. Rev. **91**, 180 (1953).

H. B. G. Casimir (Eindhoven). Ich möchte nur gern ein paar Worte sagen, um im Namen sämtlicher Teilnehmer, besonders aber im Namen der ausländischen Teilnehmer, Prof. F. H. Müller und seinen Mitarbeitern herzlich Dank zu sagen. In seiner Begrüßungsansprache hat der Rektor magnificus der Universität, Herr Prof. Walcher, schon angedeutet, wie die hinter uns liegenden Ereignisse die kulturellen Beziehungen zwischen den Völkern erschwert haben und teilweise noch immer erschweren. Aber er hat auch betont, daß gerade die Wissenschaftler hier eine Aufgabe haben und daß gerade wissenschaftliche Tagungen ein schönes Beispiel der Zusammenarbeit sein können. Ich glaube, daß wir alle froh sind, hierher gekommen zu sein, und daß auch in dieser Beziehung diese Tagung ein Erfolg gewesen ist. Persönlich bin ich sehr froh, daß ich hier war, nicht nur, weil ich sehr vieles gelernt habe, nicht nur, weil Marburg eine nette, kleine Stadt ist, wo es sich ganz schön lebt, nicht nur, weil man viele wissenschaftliche Fragen hier im Auditorium und auch außerhalb des Auditoriums im Café und auf der Straße hat diskutieren können, sondern ganz besonders auch, weil es möglich war, darüber hinaus zu einer persönlichen Verständigung mit seinen Fachgenossen zu kommen. Und wenn das der Fall gewesen ist, so verdanken wir das eben Herrn Prof. Müller und seinen Mitarbeitern, der die Tagung in so vorzüglicher Weise organisiert hat. Sie haben einen sehr glücklichen Griff getan, daß Sie gerade das Thema „Relaxation" ausgewählt haben: es ist interessant, es ist modern und es gestattet, Leute aus verschiedenen Fachgebieten miteinander in Berührung zu bringen. Es ist so schön bei einer solchen Tagung, daß man sehen kann, wie die Probleme in verschiedenen Gebieten in Zusammenhang stehen — wenn man auch die Probleme nicht lösen kann. — Aber nicht nur, daß es also im Prinzip ein guter Gedanke war, auch die Art und Weise, in der Sie diesen Gedankengang durchgeführt haben, ist eben genau die richtige gewesen. Die sehr effiziente und doch so anspruchslose Organisation, ohne große Formalitäten usw., das alles hat die Zusammenarbeit und die Diskussion sehr erleichtert. Ich persönlich bin ihnen sehr dankbar, ich bin überzeugt, daß ich auch im Namen aller übrigen Gäste spreche, wenn ich Ihnen sage: nochmals herzlichen Dank und auf Wiedersehen.

Autorenverzeichnis

(Die fettgedruckten Zahlen beziehen sich auf Referate, die Zahlen in Klammer auf Diskussionsleitung.)

Becker: 88
Brauer, P.: 18, 88, 204, 206
Broens, O.: 62
Brot, C.: **101**
Casimir, H. B. G.: 15, 17, 37, 38, (44—46), 89, 99, 100, 101, 202, 216
Eigen, M.: 30, 130, 131, 133
Feldtkeller, R.: 19, 20, (37—38), **39**, 44—46, 63, 88
Fessler: 99
Fischer, E.: 133
Flügge, S.: (14—20)
Freymann, M. u. R.: 129
Gevers, J. R. M.: 90
Gross, B.: 16, 20, 62, **65**, 75, 76, (87—93), 195, 197, 202, 204
Henninger, P.: 46, 63, 87, 89, 91, 130, 145, 147, 213
Heywang, W.: 16, 89, 91, 101,
Hückel, E.: 15, (128—134), 195
Jenckel, E.: 19, 20, 30, 31, 32, **47**, 59—64, 76, 90, 144, 146, 186, 196, 202, 203, 204, 213
Kast, W.: 187
Kneser, H.: 19, **20**, 30—32, 38, 59, 99, 194, 201
Koppelmann, J.: 93, 100, 101, 202
Kornetzki, M.: 31, 44, 46, 92, 99
Krüger, H.: **93**, 99—101
Kubat, J.: **197**, 201—206
Küchler, L.: 144, 187
Laukien, G.: 18, 99, 101
Lunbeck, R. J.: 131
Magat, M.: 17, 18, 31, 46, 88, 89, **101**, 128,—134, 144, 146, 147, 148, (213—216)
Marel van der, L. C.: **32**, (37—38)
Meixner, J.: **3**, 14—20, 31, 32, 37, 38, 44, 60, 61, (75—76), (194—197), 205, 206, 215
Müller, F. H.: 1, 16, 17, 19, 31, 32, 38, 45, 46, 61, 63, 64, 75, 76, **77**, 87—93, 100, 101, 130, 131, 132, 147, 148 (185—189), 194, 196, 203, 205, 206, **207**, 213—216
Münster, A.: 147, 148, 204, 205, 206, 213
Oberst, H.: 88, 89, 90, 93
Pawlowski, J.: 63, 64, 203, 204, 206, 214
Purcell, E. M.: (99—101)
Reinisch, L.: **101**
Sack, R. A.: 16, 17, 75, 76, 92, 93, 128, 132, 196, 203
Santen van, J. H.: 91, 206, 213, 214
Schmieder, K.: **149**
Schwarzl, F.: 20, 147, 195, 196, 197, (201—206)
Staverman, A. J.: 18, (59—64), 89, 145, **189**, 194—197, 206
Stuart, H. A.: 60, (143—149), 187
Tamm, K.: (30—32)
Vogt, E.: 19
Volger, J.: 37, 87, 145
Walcher, W.: 1
Weymann, H.: 215
Wolf, K.: 88, 92, 145, 147, 148, **149**, 185—189
Würstlin, F.: **135**, 143—149

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für reine und angewandte Kolloidwissenschaft

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft, zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Herausgegeben von

Prof. Dr. **Lothar Hock**, Gießen — Prof. Dr. **F. Horst Müller**, Marburg/Lahn

Patentteil: Prof. Dr. Dr. **J. Reitstötter**, München

Die Zeitschrift erscheint monatlich in 1—2 Heften von je 64—72 Seiten. Drei Hefte bilden jeweils einen Band. Im Jahre erscheinen 5 Bände. Abonnementspreis pro Band DM 24,—. 1954 erscheinen die Bände 135—139. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten 20% Nachlaß.

Aus dem Inhalt der Bände 133 und 135

W. Lautsch, R. Schütze und **W. Broser** (Berlin): Zur Kenntnis des Aufbaues von Copolymeren aus N-Carbonsäureanhydriden von Aminosäuregemischen

V. Ramakrishna (Bangalore): Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose (Part II. Dioxane as Solvent)

H. Hoyer (Leverkusen): Ultrarotspektroskopische Untersuchung über Wasserstoffbrücken in NAPHTHOL-AS und verwandten Verbindungen

S. Saito (Osaka): Die wechselseitige Wirkung zwischen synthetischen Polymeren und Detergentien

L. Kahovec, G. Porod und **H. Ruck** (Graz): Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an dichtgepackten kolloiden Systemen

K. Ueberreiter und **E. Otto-Laupenmühlen** (Berlin): Spezifische Wärme, spezifisches Volumen, Temperatur und Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren, Teil III: Mit Divinylbenzol vernetzte Polystyrole

K. K. Varma und **S. Ghosh** (Allahabad): Liesegang Rings of Silver Chromate

S. Singh und **S. Prakash** (Allahabad): Der Einfluß von Neutralsalzen auf die Leitfähigkeit des Quecksilber(II)sulfosalizylsäuresols

L. Gombay (Szeged): Über Thermokraftvariationen bei Gelatine-Farbstoffphosphoren

O. Theimer (Vancouver): Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen II

S. Suzuki (Tokio): Über die durch Elektronenbestrahlung verursachte Oberflächenzustandsänderung des Hydrargillitkristalls

W. Schaaffs (Berlin): Die rhythmische Kristallisation des Kaliumbichromats

J. Stawitz, H. Krämer und **W. Klaus** (Wiesbaden): Oberflächenspannung und Membranbildung von Zelluloseäthern in wäßriger Lösung

A. von Antropoff und **G. Lietz** (Bonn): Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken V

F. Evva (Vác): Über die Lichtstreuung von solvatisierten Kolloidteilchen I

A. de Waele and Mrs. **C. L. Lewis** (London): The Rheological Diagram

W. Kortsch (Nordenham): Über innere Spannungen in Polyäthylen-Isolationshüllen von Seekabeln I

K. Tamaru (Yokohama): Über die Naßoxydation von Kohlenstoff

P. Souzo Santos, A. Vallejo-Freire and **H. L. Souzo Santos** (São Paulo): Electron Microscope Studies on the Aging of Amorphous Colloidal Aluminium Hydroxide

A. N. Bose und **J. Misra** (Lucknow): Viskositätsmessungen an dem System: Wasser-Natrium-Caprylat mit verschiedenen Alkoholen

J. F. Ehlers (Berlin): Beitrag zur Frage des Einflusses von Grenzflächen auf die Polymerisation

R. B. Dean (Bainbridge): Die Sorption von Dämpfen durch monomolekulare Schichten VIII

W. Pepperhoff (Duisburg): Strömungsdoppelbeugung in leuchtenden Kohlenwasserstoff-Flammen

R. Bartunek (Oderbruch): Zellulosefaser und Ionen-, Dipol- und Molekül-Komplexe — die Kolloidik und eine noch vernachlässigte Demension

G. Herdan (Bristol): Estimation of Heterogeneity from Diffussion Measurements

N. S. Tewari (Agra): New Paper Chromatographic Technique for the Detection and Identification of Inorganic Irons

F. Sonntag und **E. Jenckel** (Aachen): Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper

K. H. Maier und **H. Beutelspacher** (Göttingen): Beiträge zur Kenntnis der Hohlraumsysteme von Membranfiltern

J. G. Helmcke (Berlin): Neue Erkenntnisse über den Aufbau von Membranfiltern

S. R. Gupta und **S. Ghosh** (Allahabad): Untersuchungen über die Fällungen des gelben und braunen Eisenoxydhydrates IV

M. Tschapek und **N. Giambiagi** (Buenos Aires): Die Bildung von Liesegangschen Ringen durch Azotobakter bei O_2-Hemmung

E. Greulich (Mannheim): Über das Phänomen der Zwischenstufenumwandlung von Stahl

J. L. von Eichborn (Göttingen): Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit der oberen Grenze bei Rauch- und Nebelsäulen von der Beleuchtungsstärke

P. Brauer (Mosbach) und **F. H. Müller** (Marburg): Über die Temperaturüberhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung (Anwendung von Leuchtstoffen zur Temperaturmessung)

Tagungsberichte — Buchbesprechungen — Referate

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie
Von Prof. Dr. **Hermann Ulich**,
6. und 7. völlig neubearbeitete Auflage von Prof. Dr. **Wilhelm Jost** (Göttingen)
XVI, 343 Seiten mit 103 Abbildungen. 1954. Ganzleinen DM 18,—

Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie
Von Dr. Ing. **Hermann Schunck** (Bonn)
XII, 258 Seiten mit 108 Abbildungen. 1953. Brosch. DM 31.—, Ganzleinen DM 33,—

Praktikum der Kolloidchemie
als Einführung in die Arbeitsmethoden
Von Prof. Dr. **Heinrich Thiele** (Kiel)
XII, 227 Seiten mit 112 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 18,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)
Von Dr. **Werner Brügel** (Ludwigshafen)
Etwa XII, 250 Seiten mit 141 Abbildungen. 1954. Ganzleinen ca. DM 33,—

Einführung in die Stöchiometrie
5. und 6. verbesserte und vermehrte Auflage
Von Prof. Dr. **Paul Nylén** (Stockholm) und Dr. **Nils Wigren** (Visby)
XII, 218 Seiten mit 2 Abbildungen und 535 Aufgaben und Lösungen. 1952. Kart. DM 12.—

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen
Kolloid-Liberalitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 61)
Von Priv.-Doz. Dr. **Fritz Heepe** (Göttingen)
XVIII, 242 Seiten mit 8 Abbildungen und 13 Tabellen. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzleinen DM 32,—

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik
Von Dr. Ing. **Werner Matz** (Frankfurt a. M.-Höchst)
Band 1: Textteil. XVI, 355 Seiten mit 114 Abbildungen. 1949. Brosch. DM 26,—, Ganzl. DM 28,—
Band 2: Aufgabensammlung. XII, 138 Seiten mit 29 Abb. 1953. Brosch. DM 16,—, Ganzl. DM 18,—

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 59)
Von Dr. **Ludwig Kratz** (Landshut)
XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen und 20 Tabellen. 1950. Brosch. DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Kunstseide und Stapelfaser
(Technische Fortschrittsberichte, Band 51)
Von Dr. **Artur Zart** (Wuppertal)
VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 17,50, Ganzleinen DM 19,50

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik
(Technische Fortschrittsberichte, Band 52)
Von Prof. Dr. **Günther Schiemann** (Istanbul)
XI, 221 Seiten mit 8 Abbildungen. 1951. Brosch. DM 24,—, Ganzleinen DM 26,—

Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen
3. ergänzte Auflage
Von Prof. Dr. **Siegfried Koller** (Mainz)
VIII, 73 Seiten mit 6 Abbildungen und 15 Tafeln. 1953. Ganzleinen DM 18,—

Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft

Band 14. Neue Ergebnisse der Kolloidwissenschaft
Herausgegeben von Prof. Dr. **F. Horst Müller** (Marburg/Lahn)
IV, 184 Seiten mit 154 Abbildungen. 1949. Kart. DM 24,—
(Vergriffen. Interessenten steht z. Zt. noch Band 115 der Kolloid-Zeitschrift zum gleichen Preis zur Verfügung)

Band 15. Kolloid-Tagung Köln 1951
Herausgegeben von Prof. Dr. **Hans Erbring** (Köln)
IV, 228 Seiten mit 177 Abbildungen. 1952. Kart. DM 30,—

Band 16. Kolloid-Tagung Hamburg 1953
Herausgegeben von Prof. Dr. **F. Horst Müller** (Marburg/Lahn)
Etwa IV, 240 Seiten mit zahlr. Abbildungen. 1954. Kart. ca. DM 30,—

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT